

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Recubrimientos protectores para incrementar la vida en servicio de
materiales que operan en condiciones extremas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Andrea Illana Sánchez

Directores

**Francisco Javier Pérez Trujillo
María Sonia Mato Díaz**

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química y de Materiales



**RECUBRIMIENTOS PROTECTORES PARA INCREMENTAR LA
VIDA EN SERVICIO DE MATERIALES QUE OPERAN EN
CONDICIONES EXTREMAS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Andrea Illana Sánchez

Bajo la dirección de los doctores

Francisco Javier Pérez Trujillo

María Sonia Mato Díaz

Madrid, 2019



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. Andrea Illana Sánchez,
estudiante en el Programa de Doctorado Química Avanzada,
de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

Recubrimientos protectores para incrementar la vida en servicio de materiales que operan en condiciones extremas

y dirigida por: Francisco Javier Pérez Trujillo y María Sonia Mato Díaz

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 13 de septiembre de 2019

Fdo.: ANDREA ILLANA SÁNCHEZ

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

*«La miré y supe que sería inalcanzable. Aún así tenía que intentarlo. Me acerqué a ella.
Le dije una sola frase: sé que mi próxima cicatriz llevará tu nombre»*

(Marwan – Todos mis futuros son contigo, 2015)

Dedicada a mi enorme FAMILIA

OQCTMA

AGRADECIMIENTOS

Me voy a remontar muy atrás en el tiempo y trataré de mencionar a todas y cada una de las personas e Instituciones que de una manera u otra han tenido algo que ver en la elaboración de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincera gratitud a mis directores por su orientación, su conocimiento, su paciencia y su motivación, que han sido fundamentales en este trabajo y para mi formación como investigadora.

Especialmente, querría retribuir al Dr. F. Javier Pérez Trujillo, director de esta Tesis Doctoral, la confianza depositada en mi persona desde diciembre de 2013. Cuando me dio la oportunidad de formar parte del Grupo de Investigación de Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados, que él mismo dirige. Dicha incorporación me permitió, entre otras muchas cosas, costearme, asistir y, finalmente, especializarme en el apasionante mundo de los Materiales.

También he de dar las gracias a la Dr. Sonia Mato Díaz, co-directora de esta Tesis, por haber sido la profesora que más esfuerzo, dedicación y proximidad mostró durante mi paso por el Grado en Química. Razón sin la cual, no hubiera tomado la decisión de realizar el Trabajo Fin de Grado bajo su dirección y, por tanto, mi paso por el Grupo probablemente nunca hubiera tenido lugar.

Teniendo en cuenta la retrospectiva, no quisiera desaprovechar la oportunidad de agradecer a la Dr. Sophia Tsipas y, nuevamente, a la Dr. Sonia Mato el haber dirigido mi Trabajo Fin de Máster. Otro granito más de arena y de conocimiento adquirido, gracias a su inmensa disposición y entrega.

Tras dicha superación personal y académica, el Dr. F. Javier Pérez Trujillo siguió confiando en mis posibilidades y me concedió el honor de seguir creciendo tanto personal como profesionalmente dentro del Grupo. No mucho tiempo después, el Dr. F. Javier Pérez Trujillo y la Dr. Sonia Mato Díaz me hicieron propusieron el reto de realizar esta Tesis Doctoral. Gracias a esa inocente proposición y, la consecuente decisión, he tenido la oportunidad de conocer y admirar a personas excepcionales, que me han transmitido parte de su conocimiento.

De entre todas ellas, querría comenzar mencionando el papel tan importante que han tenido todos y cada uno de los integrantes del Grupo, porque me han acogido, aconsejado y apoyado en todo momento, e incluso en los no tan buenos, y han sabido sacarme una infinidad de sonrisas y carcajadas, que han hecho que el día a día fuese siempre más llevadero.

Siento la necesidad de nombrar a mis compañeros de despacho, por ser las personas con las que he tenido el placer de compartir casi la gran parte de mi vida durante los últimos 6 años. Como no podía ser de otra manera... tengo comenzar por mi compañera la Dr. Isabel Lasanta Carrasco. Isa qué podría decir de ti...si has sido como una madre para mí, bueno, para todos. Siempre pendiente de los horarios de comidas, de si comíamos o no y colmándonos de dulces sobre todo en los últimos años de Tesis, durante la etapa más dura. Personalmente, quisiera darte las gracias por todas las veces que me has hecho sentir válida y especial, al decirme las palabras exactas que en esos momentos necesitaba escuchar. Profesionalmente, te admiro tanto... Seguidamente, pero no por ello menos importantes, mis compañeros y futuros Doctores, Teresa de Miguel Gamo, Gustavo García Martín y Víctor Encinas Sánchez. Tere siempre tan risueña, pero a la vez tan profesional e inteligente, gracias en especial por todos los buenos consejos que me has dado. Gustavo, siempre como un pincel (puro directivo), excepto los viernes y tu última etapa como doctorando, que ya venías hasta con mochila al hombro. Gracias por haber sido una gran vía de escape al estrés diario, amenizando cada momento con esos dichos tan tuyos. Víctor, hasta ahora nunca había conocido a una persona tan eficaz, cualquier cosa que cae en tus manos es un trabajo de 12 y en un tiempo record. Espero que con todo el tiempo que he pasado a vuestro lado, se me haya pegado algo de todos vosotros.

También me gustaría dar las gracias a los centros e instituciones que han participado en la fabricación de las probetas, en la deposición de los recubrimientos y/o en la caracterización de las muestras. Sin ellos la existencia de esta Tesis no hubiera sido posible, por ello quiero recalcar la gran contribución de:

- * La Asociación de la Industria Navarra (AIN), donde se depositaron los recubrimientos del primer bloque de esta Tesis y se realizaron las medidas de GDOES. Además, en esa ocasión tuve el placer de poder ir en persona para realizar las deposiciones y aprender más sobre la técnica de deposición. Allí tuve el placer de conocer a prácticamente todo el equipo del Área de Tecnología de Superficies, quienes me acogieron con los brazos abiertos y se

mostraron dispuestos a ayudarme en todo lo que estuviera en su mano. De entre todas ellas me gustaría destacar a Gonzalo García Fuentes, Ángel Medrano Fernández, Eluxka Almandoz Sánchez, José Fernández Palacio, Adrián Miguel Lorente, Jonathan Fernández de Ara, Javier Martínez de Bujandra, Javier Osés Martínez de Zúñiga y a Alejandro Martínez Esteban. Ha sido una gran experiencia, gracias por hacerme sentir como en casa y contribuir a que me enamorase de Pamplona.

Experiencia que no habría sido factible sin la financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades en el proyecto “Recubrimientos para Aplicaciones en Energía y Alta Temperatura” (MAT2015-65539-P) y la conformación de la Red FUNCOAT+, así como por la gestión realizada por Agustín Rodríguez González-Elipe y por Margarita Adrona Muñoz del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla-CSIC.

- * TECNALIA, y más concretamente resaltar la contribución de Marta Brizuela Parra y Santiago Domínguez Meisner, por vuestra disponibilidad y colaboración, así como por hacer posible la deposición de dos de los recubrimientos del primer bloque y todos los del segundo.

También, quisiera agradecer la financiación percibida del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades en el proyecto “Funcionalización Superficial de Materiales para Aplicaciones de Alto Valor Añadido” (CSD 2008-00023).

- * Thin Films Research Centre, especially to the contribution of Prof. Papken Hovsepien, Arutiun Ehiasarian and Yashodhan Purandare. They have been responsible for the deposition of the coatings of the third and final block of this Thesis.

Estudios que se enmarcaron dentro del proyecto “Production of Coatings for New Efficient and Clean Coal Power Plant Materials” (GA nº 310436), financiado por el Séptimo Programa Marco (FP7-NMP) de la Unión Europea.

- * Los talleres de apoyo a la investigación, concretamente al Taller Mecánico y a los Talleres de Electrónica y Delineación, por el soporte recibido en la fabricación de probetas y en el mantenimiento de los equipos empleados en los ensayos de oxidación. En particular a Rubén, a Andrés y a Oscar.

- * El Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de difracción de rayos X de la sección de polvo de la Facultad de CC. Químicas, concretamente a Ignacio Carabias Sánchez, por la realización de las medidas de XRD, así como por la ayuda recibida.
- * El CAI de Técnicas Geológicas, especialmente a Xabier Arroyo Rey por hacer las horas de SEM muy eficaces, pero a la vez muy amenas y educativas.
- * El Centro Nacional de Microscopía Electrónica, particularmente y con mucho cariño a Eugenio Baldonado Rodríguez, por haber tenido la paciencia y estar siempre dispuesto a enseñarme a manejar la instrumentación del Centro y cómo preparar muestras para el TEM. También querría mencionar a Francisco Javier García García y a Alfredo Fernández Larios, por la asistencia técnica en la caracterización por FESEM y EPMA, respectivamente, y por la atención ofrecida.

No podría acabar todos estos agradecimientos sin mentar a las personas más importantes de mi vida, aquellas que han sido mi apoyo moral, tan necesario en las ocasiones en las que esta Tesis se me ha hecho un poco cuesta arriba. Gracias a ellos he sacado las fuerzas suficientes como para no desistir y alcanzar la meta que me había marcado, en particular a toda mi familia, consanguínea y política, por su apoyo directo e indirecto en esta Tesis. Pasar momentos con vosotros durante estos años ha sido todo un oasis. No obstante, me gustaría destacar:

Quizá la persona que más ha tenido que aguantar las primeras flaquezas: mi madre. Siempre dispuesta a ofrecer las palabras adecuadas a cada instante. Gracias, mamá. Me siento la hija más orgullosa del mundo. Creo que nunca tendré el tiempo suficiente para agradecerte todo lo que me has dado y me das cada día.

Dani, la persona que más paciencia ha tenido en esta etapa. Has sido mi saco de patatas y mi pañuelo, siempre dispuesto a ayudar y a gestionar todas las tareas de la casa con tal de que yo permaneciera sentada delante del ordenador. Siempre la voz sensata que me sabe calmar cuando viene el huracán y que me espera con los brazos abiertos. Gracias.

También gracias a mi hermano, por el soporte técnico y su paciencia infinita. Pese a su baja disponibilidad, siempre ha podido sacar el tiempo suficiente para ayudarme, sobre todo con el formato del documento, que tan loca me ha vuelto. Por esto, por leerme la Tesis, por el futuro formateo del portátil y por muchas otras cosas, gracias.

No me querría olvidar de la familia que se elige, principalmente agradecer a las Latinas, a Sandra y a los Alameños que me hayan querido acompañar a lo largo de este camino, dejando que me desahogara y consiguiendo que desconectara. Así como de Susana, siempre dispuesta a leerse la Tesis y hacer todo lo que estuviera en su mano para ayudarme, o de Yinay, Mariel y Olga, que a pesar de la distancia que nos separa habéis estado pendientes de los hitos que he ido alcanzando. Gracias a todos.

Nota: La redacción de esta Tesis ha sido atentamente supervisada y aprobada por Kami y Luchi, dos gatas persas muy exigentes, que han sido capaces de calmar mi estrés y demostrarme que se puede redactar pese a sus paseos por encima del teclado o bajo la dificultad de que una de ellas se duerma sobre la mano del ratón.

ÍNDICE

RESUMEN	14
ABSTRACT	17
1. INTRODUCCIÓN Y FUNDAMENTO TEÓRICO	20
1.1. Problemática medioambiental del sector energético.....	21
1.2. Centrales termoeléctricas que emplean turbinas de vapor.....	25
1.2.1. Funcionamiento de una turbina de vapor	26
1.2.2. Papel de las turbinas de vapor en la generación eléctrica.....	27
1.2.3. Evolución de las condiciones de operación de las turbinas de vapor.....	27
1.2.4. Evolución de los materiales empleados.....	29
1.2.5. Requerimientos de las próximas centrales termoeléctricas	32
1.3. Oxidación en atmósfera de vapor de agua a alta temperatura	32
1.3.1. Mecanismos de oxidación de aceros en condiciones ultrasupercríticas	33
1.3.2. Elementos formadores de óxidos protectores.....	42
1.3.3. Mecanismos de degradación.....	48
1.4. Métodos de protección frente a la oxidación en vapor de agua.....	55
1.4.1. Recubrimientos protectores para turbinas de vapor	56
1.4.2. Recubrimientos para alta temperatura a nivel industrial	57
1.5. Recubrimientos duros	69
1.6. Deposición de recubrimientos base nitruro	73
1.6.1. Técnicas de deposición física de vapor (PVD).....	74
1.6.1.1. Evaporación por arco catódico (CAE).....	77
1.6.1.2. Pulverización catódica asistida por magnetrón (MS)	83
1.6.1.3. Deposición en atmósfera reactiva.....	92
1.6.2. Consideraciones previas a la deposición	93
2. ESTADO DEL ARTE: Recubrimientos base nitruro	97
2.1. Vigilancia tecnológica: últimos 10 años	113
2.1.1. Artículos científicos.....	113
2.1.2. Patentes.....	119

3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	123
3.1. Objetivo principal	124
3.2. Objetivos específicos	126
3.3. Plan de trabajo	128
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL	132
4.1. Sustrato: acero P92	133
4.1.1. Fabricación de probetas	135
4.1.2. Preparación superficial	135
4.2. Recubrimientos y sus técnicas de deposición	137
4.2.1. CrAlSiN, CrAlN/CrAlSiN y CrN/CrAlSiN: CAE	137
4.2.2. CrAlSiN: CAE acoplado a MS-DC	141
4.2.3. CrAlSiN: MS-DC y MS-MF	141
4.2.4. CrAl(Y,Zr)N: MS-DC y MS-MF	143
4.2.5. CrN/NbN: MS-DC acoplado a MS-HiPIMS	143
4.3. Oxidación en vapor	145
4.4. Aspectos termodinámicos: simulaciones con Thermo-Calc	148
4.5. Aspectos cinéticos: gravimetría	152
4.6. Técnicas de caracterización empleadas	155
4.6.1. Microsonda electrónica de barrido (EPMA)	155
4.6.2. Espectrometría de emisión de descarga luminiscente (GD-OES)	157
4.6.3. Difracción de rayos X (XRD y GIXRD)	160
4.6.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM/FESEM-EDX)	162
4.6.4.1. Preparación metalográfica: corte transversal	166
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	168
5.1. Recubrimientos base CrAlSiN	169
5.1.1. Monocapas	170
5.1.1.1. Simulaciones termodinámicas	175
5.1.1.2. Gravimetría e inspección visual	180

5.1.1.3. Caracterización morfológica y estructural.....	186
Monocapa 1	186
Monocapa 2	201
Monocapa 3 AR.....	207
Monocapa 3 AB.....	212
Monocapa 4 AR.....	216
Monocapa 4 AB.....	220
Monocapa 5	225
Monocapa 6	228
Monocapa 7	232
Monocapa 8	235
5.1.2. Multicapas	239
5.1.2.1. Simulaciones termodinámicas	240
5.1.2.2. Gravimetría e inspección visual	242
5.1.2.3. Caracterización morfológica y estructural.....	244
CrN/CrAlSiN.....	245
CrAlN/CrAlSiN.....	249
5.2. Recubrimientos de CrAl(Y, Zr)N	253
5.2.1. Simulaciones termodinámicas	256
5.2.2. Gravimetría e inspección visual	258
5.2.3. Caracterización morfológica y estructural.....	264
CrAlYN-DC	264
CrAlN-MFA	268
CrAlYN-MFA	274
CrAlZrN-MFA	279
CrAlZrN-MFB.....	284
5.3. Recubrimientos de CrN/NbN.....	286

5.3.1. Simulaciones termodinámicas	288
5.3.2. Gravimetría e inspección visual	289
5.3.3. Caracterización morfológica y estructural.....	292
CrN/NbN-GB	292
CrN/NbN-GA	295
CrN/NbN-FA	299
5.4. Comparativa recubrimientos base CrN.....	302
5.4.1. Simulaciones termodinámicas	302
5.4.2. Gravimetría.....	304
5.4.3. Caracterización morfológica y estructural.....	306
6. CONCLUSIONES	307
6.1. Recubrimientos base CrAlSiN.....	308
6.2. Recubrimientos base CrAl(Y,Zr)N.....	310
6.3. Recubrimientos base CrN/NbN	311
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	313
8. ANEXOS	345
8.1. Evolución de los aceros ferríticos y martensíticos.....	346

RESUMEN

Esta Tesis Doctoral se titula “Recubrimientos protectores para incrementar la vida en servicio de materiales que operen en condiciones extremas”. En ella se ha explorado la posibilidad de utilizar recubrimientos duros de nitruros de metales de transición para proteger componentes de acero de turbinas de vapor ultrasupercríticas. Así, se aborda la mejora de la eficiencia energética de las centrales termoeléctricas, desde el punto de vista de la Ciencia de los Materiales y de la Ingeniería Metalúrgica. Mediante el aumento de 30°C y de hasta 7.5 MPa respecto a las centrales ultrasupercríticas más eficientes actualmente instaladas, que trabajan a 620°C y 30 MPa, se logran obtener rendimientos superiores al 50%. De esta forma se contribuye a mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero, responsables del calentamiento global y del cambio climático, en un 25%.

Hasta el momento, los componentes expuestos al vapor ultrasupercrítico se fabricaban de aceros ferrítico/martensíticos, por sus buenas propiedades mecánicas y su resistencia a la oxidación hasta los 625°C. Sin embargo, el empleo de condiciones de trabajo más agresivas en las futuras centrales obliga a utilizar aceros austeníticos, que elevan el coste y disminuyen la eficiencia de la turbina debido a su peor conductividad térmica. Así pues, en los últimos años se han realizado numerosos estudios con el propósito de proteger aceros ferrítico/martensíticos mediante la aplicación de recubrimientos, que permitan extender el uso de estos sustratos con precio competitivo.

Tras una exhaustiva búsqueda bibliográfica, se vio la potencialidad de los recubrimientos superpuestos base nitruro como una interesante opción, dado que ya se aplican comercialmente en herramientas de corte, por sus excelentes propiedades mecánicas y tribológicas, así como por su resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. La limitada información existente sobre su conducta frente a la oxidación en atmósferas de vapor pone en valor los objetivos de esta Tesis, ya que se ha reportado en otros sistemas cambios en los mecanismos de oxidación que tienen lugar en atmósferas secas con la presencia de vapor.

En el presente estudio se ha evaluado el comportamiento de tres bloques o familias de recubrimientos base CrN depositados sobre acero P92 (ferrítico/martensítico) tras largos tiempos de oxidación en vapor a 650°C, en comparación con el acero desnudo. Cada uno de esos tres bloques se caracteriza por la incorporación de diferentes elementos químicos a esa composición básica, o bien, por el diseño de diferentes configuraciones

arquitectónicas de capas. Además, se exploraron los efectos del empleo de distintas técnicas de deposición física de vapor y del rol del acabado superficial del sustrato, importantes factores desde el punto de vista del escalado de estas investigaciones al tejido industrial.

La resistencia a la oxidación de los recubrimientos depositados y su comportamiento fueron evaluados mediante el uso de diferentes técnicas de caracterización como, microsonda electrónica de barrido, gravimetría, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido convencional o de emisión de campo y espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente. Además, también se realizaron simulaciones termodinámicas para predecir las fases sólidas y volátiles estables que se pudieran formar debido a la interacción de cada uno de los sistemas de recubrimientos con la atmósfera de vapor a esa temperatura.

Gracias a ello, se pudo concluir de manera general que todos los sistemas depositados, exceptuando uno de los CrAlZrN, mejoraron la resistencia a la oxidación del sustrato sin recubrir, al exhibir velocidades de oxidación al menos un orden de magnitud inferior al obtenido para este. También, se pudo verificar la relevancia de la preparación superficial del sustrato en el resultado final, siendo el acabado con mejores prestaciones el desbaste hasta granulometría P600.

Del estudio del primer bloque de recubrimientos, monocapas y multicapas de (Cr(Al)N)/CrAlSiN, en los cuales en ningún caso se superó el límite de solubilidad del aluminio en el interior de la estructura cristalina del Cr(Al)N, se dedujo que:

- * Se dieron dos principales mecanismos de degradación. El primero de ellos está relacionado con los defectos superficiales característicos de la técnica de deposición (*droplets*). Estos al desprenderse de la superficie reducen el espesor efectivo del recubrimiento, facilitando la difusión iónica y el crecimiento de nódulos ricos en óxido de hierro, causando su fallo localizado. La densidad superficial de estos defectos disminuyó al emplear la pulverización catódica asistida por magnetrón con una fuente de alimentación de media frecuencia y al reducir la proporción de aluminio de los cátodos. La concentración de aluminio en el recubrimiento está ligada a la transformación de la fase c-Cr(Al)N a la fase h-Cr₂N durante la oxidación, que conlleva una expansión volumétrica de la estructura cristalina y la liberación de N₂. Ambos

mecanismos inducen el fallo generalizado al acumularse tensiones internas, que facilitan la delaminación de capas superficiales de óxido o del recubrimiento.

- * Variando la arquitectura de capas se encuentra que los recubrimientos con mejor resistencia a la oxidación fueron una monocapa con composición $\text{Cr}_{0.81}(\text{AlSi})_{0.19}\text{N}$ y una multicapa de CrAlN/CrAlSiN . La monocapa mostró la formación de una capa superficial protectora de óxido de cromo, así como la existencia de capas individuales alternas ricas en silicio o aluminio generadas por la técnica de deposición. Ambos factores dificultan los fenómenos interdifusionales que tienen lugar cuando el sistema se calienta a la temperatura de trabajo. En el caso de la multicapa la menor diferencia composicional de la bicapa supone una ventaja respecto a la otra multicapa de la familia CrN/CrAlSiN depositada.

En el segundo bloque de recubrimientos monocapa CrAl(Y,Zr)N , se verificó que el dopaje con un 1.4%at.Y fue suficiente para mejorar la estabilidad química y térmica del CrAlN , que sufre la formación del Al(OH)_3 volátil. Sin embargo, no se pudo determinar el papel del circonio en el proceso de oxidación, dado que los recubrimientos tras la deposición mostraron cierta porosidad y agrietamiento.

Finalmente, del último bloque con recubrimientos con configuración superred de CrN/NbN se extrajo como conclusión principal que los recubrimientos con 12%at.Nb desarrollaron NbO con mayor carácter protector que los óxidos mixtos de Cr-Nb que se generaron tras 2000 h en los recubrimientos con 22.5%at.Nb, debido al crecimiento más lento que presenta el primero.

ABSTRACT

This Doctoral Thesis is entitled "Protective coatings to increase the service life of materials operating in extreme conditions". It has explored the feasibility of the employment of hard metal transition nitride coatings to protect steel components in ultrasupercritical steam turbines. Then, the improvement of the energy efficiency of thermal power plants is addressed from the point of view of Materials Science and Metallurgical Engineering. The increase in 30°C and 7.5 MPa applied to the ultra-supercritical plants currently installed, which work at 620°C and 30 MPa, would rise more than 50% in their efficiency. This would reduce greenhouse gas emissions, responsible for global warming and climate change, in a whole 25%.

Until now, components exposed to ultra-supercritical steam were manufactured from ferritic/martensitic steels, because of their good mechanical properties and oxidation resistance up to 625°C. However, the harsh working conditions of future thermal power plants compels to employ instead austenitic steels, which raise costs and decrease turbine efficiency due to their worst thermal conductivity. Thus, numerous studies have been carried out in recent years aiming to protect ferritic/martensitic steels with a competitive price by coatings, which would extend their use.

After an exhaustive literature search, it was inferred the potentiality of overlay coatings based on nitrides as an interesting option, since they are already applied on cutting tools, due to their excellent mechanical and tribological properties, as well as their high oxidation resistance at high temperatures. The limited information found about their behavior in steam atmospheres gives value to the objectives of this Thesis, as changes in the oxidation mechanisms taken place during oxidation in air have been reported when the atmosphere contains steam.

In this study the behaviour of three blocks or families of coatings based on CrN deposited on P92 steel (ferritic/martensitic) has been assessed after long-term oxidation tests in steam at 650°C, in comparison with the bare substrate. Each of these three blocks is characterized either by the incorporation of different chemical elements to the basic composition, or by the design of different layer architectural configurations. Additionally, the effect of the use of different physical vapour deposition techniques and the role of the substrate surface finishing have been also explored, since both are key factors to scale up this investigation to the industry.

The oxidation resistance and behavior of the deposited coatings have been evaluated by means of different characterization techniques, such as electronic scanning microprobe, gravimetry, X-ray diffraction, conventional or field emission scanning electron microscopy and glow-discharge optical emission spectroscopy. Moreover, thermodynamic simulations have been also performed to predict stable solid and volatile phases could have formed due to the interaction of each of the coating systems with the steam atmosphere at the working temperature.

As a global result, it has been concluded that all deposited systems, with the exception of one of the CrAlZrN, improved the oxidation resistance of the uncoated substrate exhibiting oxidation rates at least one order of magnitude smaller than the value measured for the steel. In addition, it has been possible to verify the relevance of the surface preparation of the substrate in the final result, being the finish that offers the best performance the grinding up to P600 granulometry.

From the first block study, mono and multi-layers of (Cr(Al)N)/CrAlSiN, in which the solubility limit of aluminum in the crystalline structure of the Cr(Al)N was never exceeded, it was inferred that:

- * Two main degradation mechanisms were taken place. The first is related to the superficial defects characteristic of deposition technique. Their detachment from the surface reduce the effective coating thickness, facilitating the ionic diffusion and the growth of nodules rich in iron oxide. This caused the localized failure of the coating. Its superficial density diminished by using magnetron sputtering with a medium frequency power supply and by reducing the Al ratio in the cathodes. Al concentration in the coating is linked to the transformation of the c-Cr(Al)N phase to the h-Cr₂N phase during oxidation, which involves a volumetric expansion of the crystalline structure and the liberation of N₂. Both mechanisms induce a widespread failure by accumulating internal stresses, which facilitate the delamination of the superficial layers of oxide or the coating.
- * Varying the layer architecture it has been found that the highest oxidation resistances were achieved with a Cr_{0.81}(AlSi)_{0.19}N monolayer and a CrAlN/CrAlSiN multilayer. The monolayer showed the formation of a protective surface layer of chromium oxide, as well as the existence of

alternating layers rich in Si or Al generated by the deposition technique. Both factors hinder the interdiffusion phenomena occurring at the working temperature employed. In the case of the multilayer, the smaller compositional difference in the bilayer conferred an advantage respect to the other deposited multilayer.

In the second block of CrAl(Y,Zr)N monolayers, doping with 1.4 at.%Y was sufficient to improve the chemical and thermal stability of CrAlN, which suffers the formation of volatile Al(OH)₃. However, the role of the Zr in the oxidation process could not be assessed, since the coatings after the deposition showed some porosity and cracking.

Finally, from the last block of coatings with CrN/NbN superlattice configuration, the main conclusion extracted was that the coatings with around 12 at.%Nb developed a more protective NbO than the Cr-Nb mixed oxides generated after 2000 h in coatings containing 22.45 at.%Nb. This was explained by the slower growth of the former to that of the latter.

1

INTRODUCCIÓN Y FUNDAMENTO TEÓRICO

En este primer capítulo, por un lado, se analiza la problemática existente respecto a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y el papel del sector energético, más concretamente el de las centrales termoeléctricas, y, por otro lado, se realiza una introducción sobre los conceptos teóricos que ayudan a mejorar la comprensión de los retos que ha supuesto y supone la necesaria evolución de esas centrales para la Ciencia de los Materiales y la Ingeniería Metalúrgica.

1.1. Problemática medioambiental del sector energético

Los gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono (CO_2), absorben una parte de la radiación infrarroja del sol que es reflejada por la superficie de la Tierra, lo que permite que la Tierra se mantenga en torno a $20\text{-}30^\circ\text{C}$. Este fenómeno natural se ha denominado efecto invernadero, y es necesario para que la vida se desarrolle tal cual la conocemos. Sin embargo, la acción humana ha provocado la emisión y la acumulación de grandes cantidades de este tipo de gases en la atmósfera, causando un incremento a largo plazo de la temperatura media de la Tierra, lo que se conoce como calentamiento global [1]. Las consecuencias, que ya estamos comenzando a notar, son los desequilibrios en los ecosistemas y el cambio climático.

Uno de los principales focos de este tipo de emisiones causadas por el ser humano es el sector energético, dado que la generación de energía eléctrica en el mundo depende principalmente de los combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural y gas licuado del petróleo) [2], como puede verse en la Figura 1.1

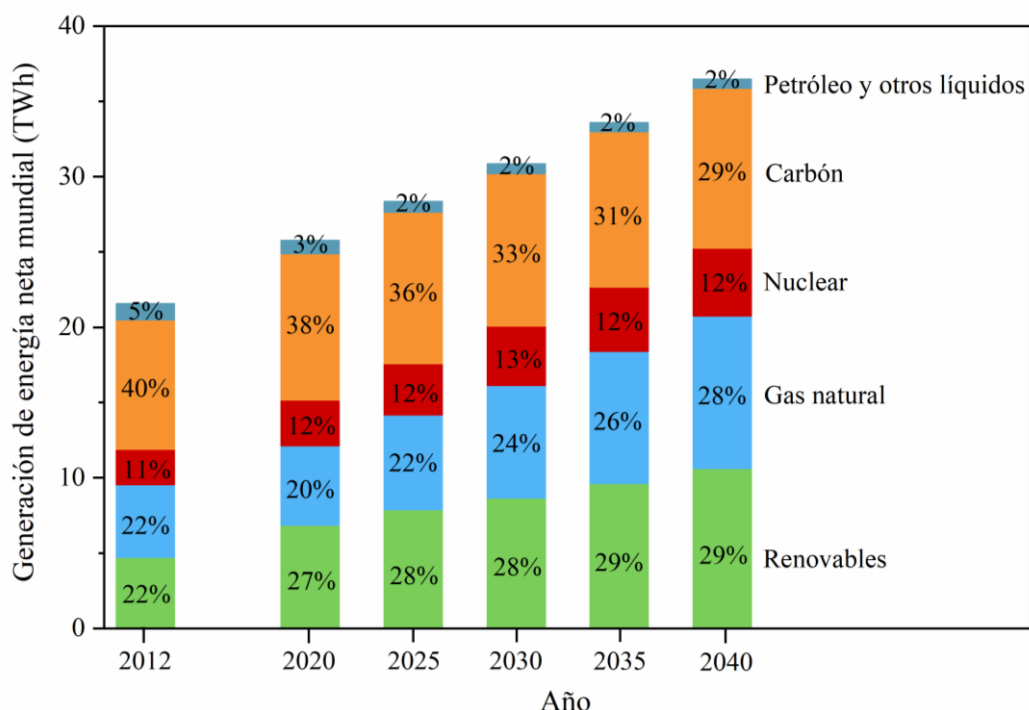
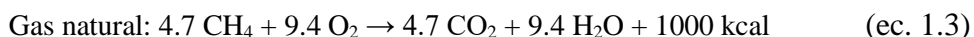
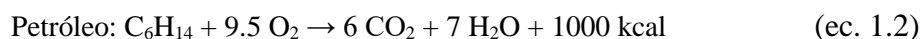
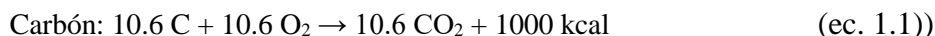


Figura 1.1. Datos de la generación de energía a nivel mundial en el año 2012 y las previsiones para el futuro según el tipo de combustible empleado para ello [3].

En el año 2012, el 67% de la electricidad se produjo en centrales termoeléctricas mediante la combustión de estos últimos, el 22% en centrales basadas en energías renovables y el 11% en centrales nucleares. En el futuro, se espera que la contribución

del gas natural y de las energías renovables se incrementa en un 6% y un 7%, respectivamente. Por otro lado, la dependencia energética respecto a las centrales de carbón se verá reducida en un 11% en 2040, lo que sin duda dará lugar a una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero [3], ya que es el combustible fósil que genera mayores cantidades de CO₂ por kcal (ec 1.1-1.3) [4]:



A su vez las proyecciones en el consumo de energía mundial, según los distintos tipos de fuentes para su generación, indican que se van a requerir mayores cantidades de energía para los próximos años, aunque, el consumo de energía procedente de las centrales de carbón por su parte no va a experimentar un gran aumento [5] (ver Figura 1.2).

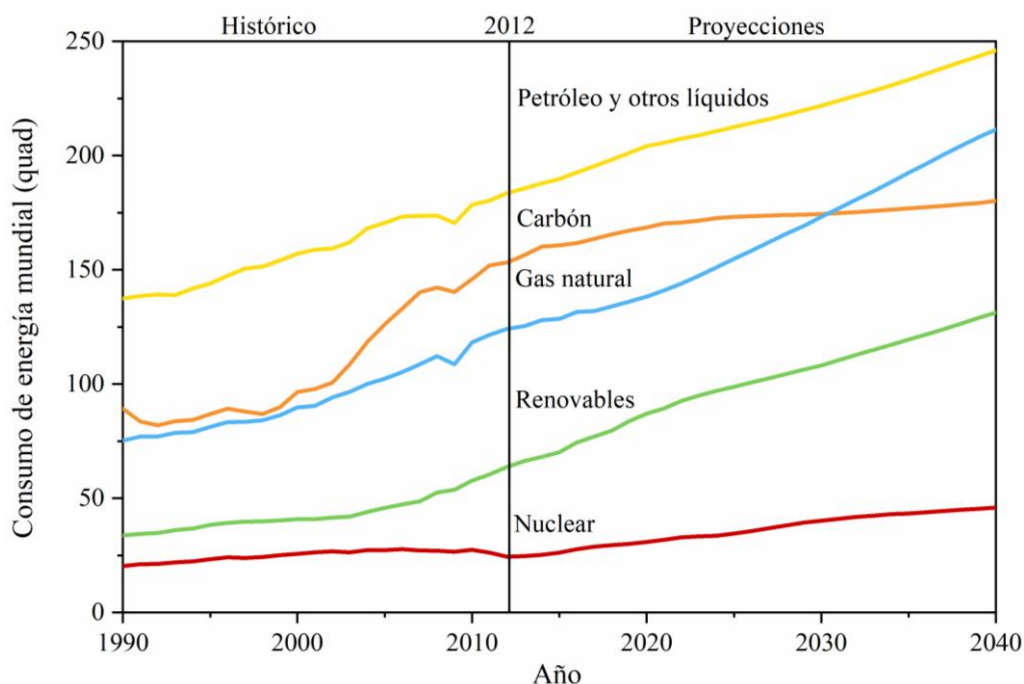


Figura 1.2. Evolución histórica y proyecciones hasta 2040 del consumo de energía a nivel mundial según el tipo de combustible empleado para su generación [5]. 1 quad = 1015 Btu = 1,055 EJ = 1,055·10¹⁸ J.

De todos los sectores que dependen de la combustión de combustibles fósiles para la obtención de energía, el que mayor participación tiene en la contaminación del aire mediante la emisión de CO₂, tal y como esquematiza el gráfico circular de la Figura 1.3, es el de la generación de electricidad y calor. Dentro de dicho sector, la industria es la que realiza una mayor contribución al 42% total [6].

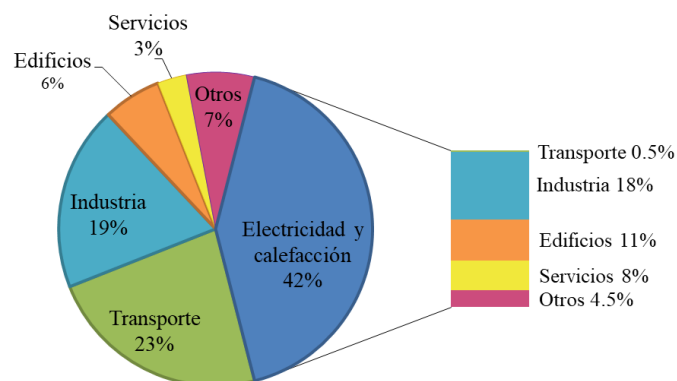


Figura 1.3. Distribución de las emisiones de CO₂ mundiales en el año 2014, que provienen de la combustión de combustibles, por sectores y desglose del sector mayoritario [6]

Teniendo en cuenta que se va a seguir dependiendo mayormente de los combustibles fósiles para la obtención de electricidad, cuya generación es la que más aportaciones de CO₂ realiza, España, al igual que otros muchos países, ha asumido el compromiso de disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero. Este objetivo se rige por los acuerdos alcanzados dentro de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, que ha establecido medidas para cumplirlo a través del Protocolo de Kioto y de los Acuerdos de París [7]. Asimismo, también hay un compromiso para alcanzar las metas marcadas por la Unión Europea (UE) enunciadas en el paquete de medidas sobre clima y energía hasta 2020 [8], en el marco sobre clima y energía para 2030 [9] y en la estrategia a largo plazo para 2050 [10]. Los objetivos a alcanzar son comunes a ambas organizaciones y son los plasmados en la Figura 1.4 [11].

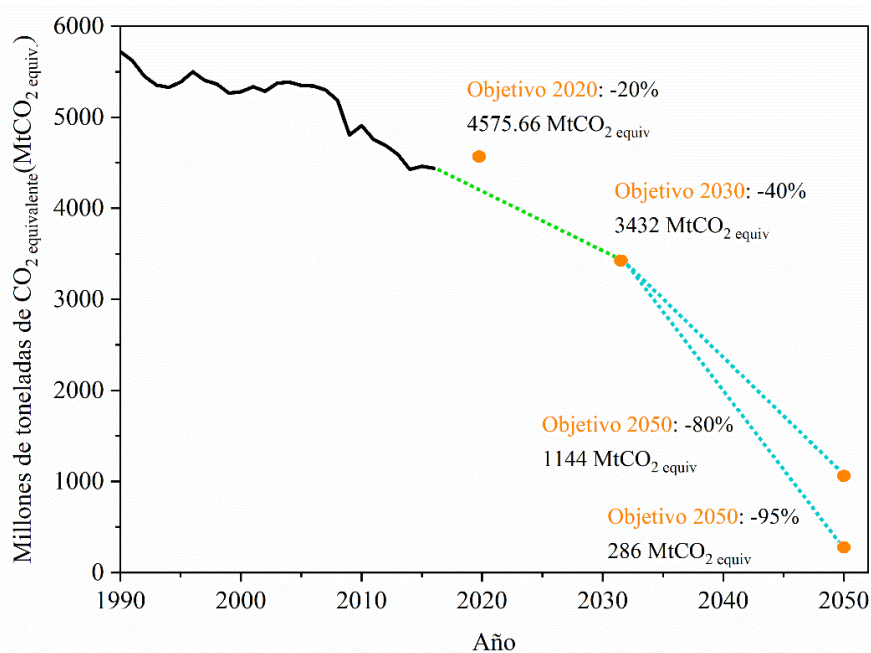


Figura 1.4. Registro de las emisiones de gases de efecto invernadero desde 1990 hasta 2016 y proyecciones y objetivos marcados por la UE para 2020-2050 [11].

La tendencia registrada hasta 2016 parece indicar que sí se va a cumplir el objetivo para 2020, aunque se han registrado varios altibajos, por lo que los países integrantes de ambas organizaciones no pueden relajarse. En consecuencia para lograr ese objetivo, así como los establecidos para las próximas décadas, es necesario conseguir alcanzar también los otros dos objetivos marcados por la UE: incrementar la cuota de energías renovables y mejorar la eficiencia energética, en al menos un 20% para 2020 [8] y en un 27% para 2030 [9].

Es por ello que la tendencia de las plantas termoeléctricas ha sido y es la de aumentar la eficiencia de los procesos de conversión energética que tienen lugar en las turbinas de vapor de agua, por medio del aumento de la temperatura y la presión del vapor de agua [12]. Por ejemplo, la Figura 1.5 expone claramente el efecto del incremento de esos parámetros en las emisiones de CO₂.

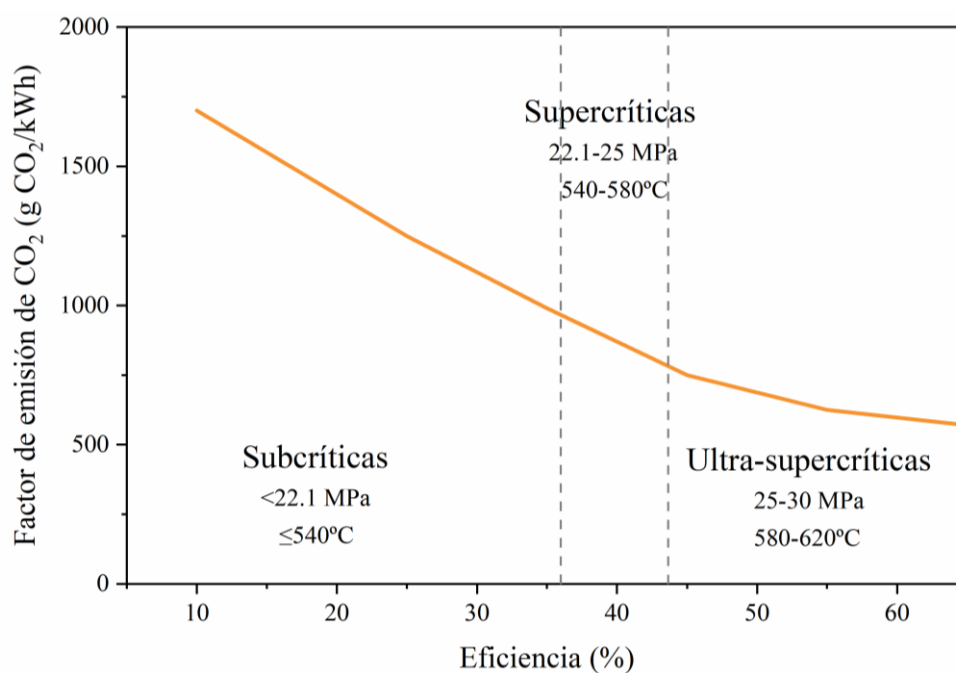


Figura 1.5. Relación entre la eficiencia de las plantas termoeléctricas y las emisiones de CO₂, en función de las condiciones de operación de la turbina de vapor de agua [13, 14].

Sin embargo, a pesar de las ventajas que aporta dicho incremento de las condiciones de operación de las turbinas de vapor en la emisión de gases contaminantes, conlleva el empleo de materiales cada vez más exigentes y, por tanto, de una importante inversión económica, dado que han de resistir adecuadamente no solo a las mayores tensiones mecánicas a las que se verán sometidos a lo largo de su vida útil, sino también deberán ser capaces de soportar los fenómenos de oxidación en esas condiciones más agresivas [15].

Con la intención de abordar el problema planteado, primeramente es necesario comprender cómo funciona una central termoeléctrica, dónde se ubica la turbina de vapor y cuál es su papel dentro del sector energético.

1.2. Centrales termoeléctricas que emplean turbinas de vapor

Las centrales termoeléctricas convencionales transforman la energía interna de los combustibles fósiles en energía calorífica, mediante su combustión en la caldera, que calienta agua hasta convertirla en vapor. Seguidamente, ese vapor a altas temperaturas y presiones se transforma en la turbina de vapor en energía mecánica (ciclo de Rankine), que finalmente, es convertida en energía eléctrica por medio de un alternador. El circuito de agua está cerrado gracias a la inclusión de un condensador, lo que reduce en gran medida el coste. La Figura 1.6 esquematiza las partes y el funcionamiento de este tipo de centrales [16].

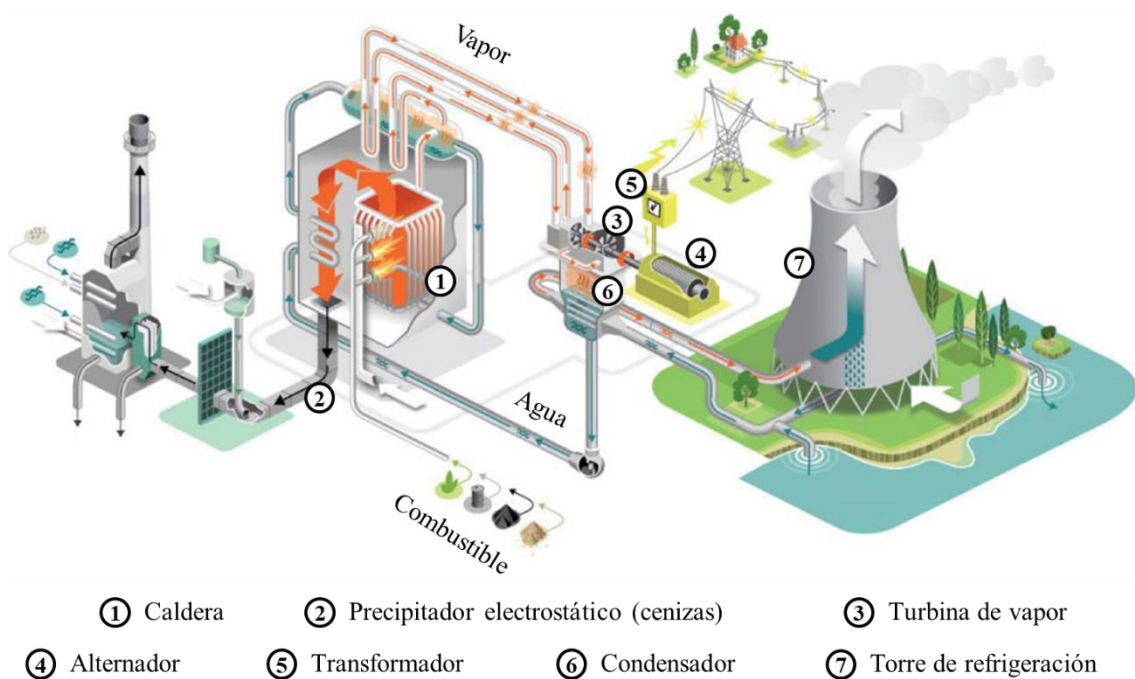


Figura 1.6. Esquema de una planta termoeléctrica convencional [17].

También existen las denominadas centrales de ciclo combinado, que emplean una turbina de gas adicional (Figura 1.7), donde tiene lugar la compresión del aire atmosférico para lograr aumentar la presión y la combustión de gas natural. Los gases de escape generados durante la combustión, que se encuentran a elevada temperatura ($>1200^{\circ}\text{C}$), son los que mueven la turbina de gas para generar electricidad gracias a la presencia de un alternador (ciclo de Brayton).

Esos gases son reconducidos a una caldera de recuperación para aprovechar su temperatura y producir vapor de agua como en las centrales convencionales (ciclo de Rankine) [18]. Gracias a la combinación de ambos ciclos termodinámicos, este tipo de plantas puede tener una eficiencia mucho mayor que aquellas que operan con un único tipo de turbina permitiendo el ahorro de un 35% del combustible comparado con las centrales termoeléctricas convencionales [19], lo que se traduce directamente en la reducción proporcional de las emisiones de CO₂.

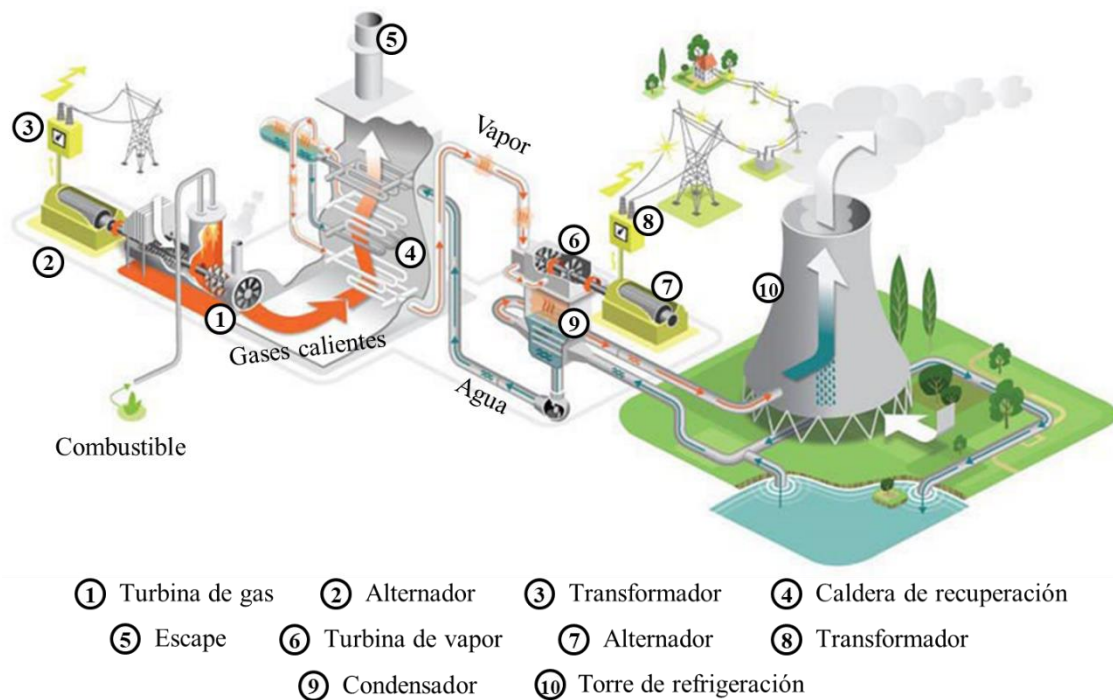


Figura 1.7. Esquema de una planta termoeléctrica de ciclo combinado [17].

1.2.1. Funcionamiento de una turbina de vapor

El vapor a alta presión y temperatura, generado en la caldera, entra por las toberas y es canalizado por los álabes fijos para que la orientación del vapor sea lo más efectiva posible, empujando los álabes móviles de la turbina y haciéndolos girar junto con el rotor (su eje). Cuando el vapor impulsa los álabes, se expande provocando que disminuya su presión y temperatura, así como su energía interna. Se produce de esta manera la transformación de dicha energía interna en energía mecánica, la cual en última instancia es transformada en electricidad al acoplar un alternador al rotor. El vapor que sale de la turbina es condensado y recirculado hacia la caldera. La Figura 1.8 esquematiza las principales partes de una turbina de vapor (a) y muestra una imagen de una turbina real (b).

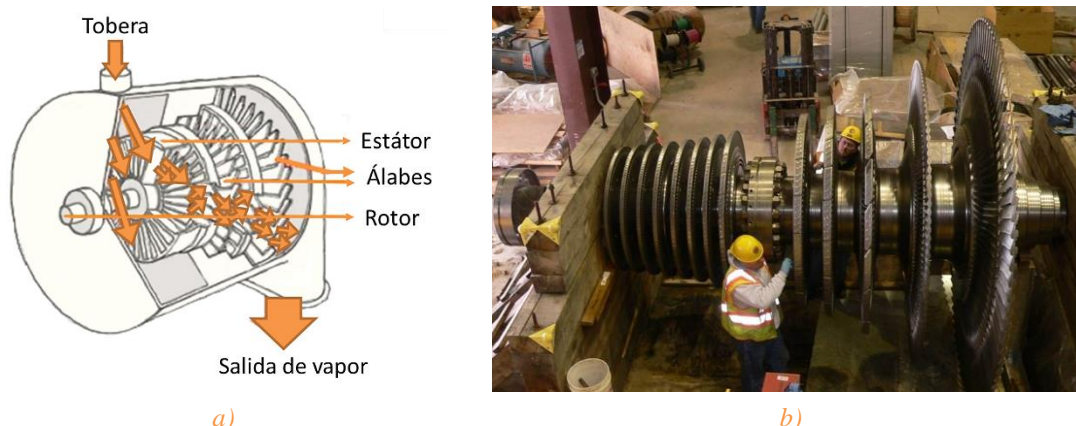


Figura 1.8. a) Esquema de las partes de una turbina de vapor [20] e b) imagen de una turbina de vapor real [21].

1.2.2. Papel de las turbinas de vapor en la generación eléctrica

No solo las centrales termoeléctricas, que emplean combustibles fósiles, utilizan turbinas de vapor para la producción de electricidad, sino que también se encuentran presentes en las centrales nucleares y en las plantas de biomasa, de geotermia o las de concentración solar. Por esto, teniendo en cuenta los datos mundiales de producción eléctrica de estas plantas en comparación con el total generado (Figura 1.9), se puede afirmar que las plantas energéticas que emplean turbinas de vapor son y serán relevantes en la generación eléctrica, independientemente de la tecnología donde sea empleada.

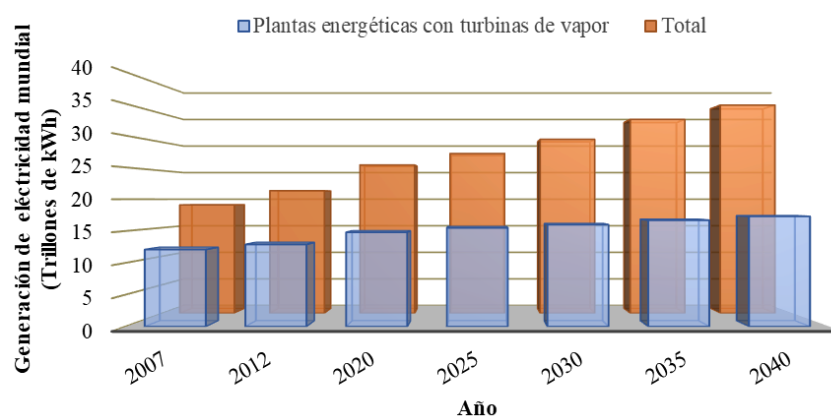


Figura 1.9. Generación de electricidad mundial total y procedente de plantas energéticas que emplean turbinas de vapor en 2007, 2012 y previsiones a futuro [22].

1.2.3. Evolución de las condiciones de operación de las turbinas de vapor

Como se ha indicado brevemente en la exposición de la problemática medioambiental, las condiciones de temperatura y presión de las turbinas de vapor han ido evolucionando a lo largo de los años para incrementar la eficiencia energética de la planta. La designación de cada tipo de tecnología de generación eléctrica a partir de vapor de agua viene dada por la variación de esos dos parámetros, como indica la Figura 1.10.

En esta Tesis se ha empleado la categorización más reciente, que incluye la designación “avanzada ultrasupercrítica” [15, 23]. No obstante, hay otros autores que no consideran esta categoría y la incluyen junto al rango ultrasupercrítico [14].

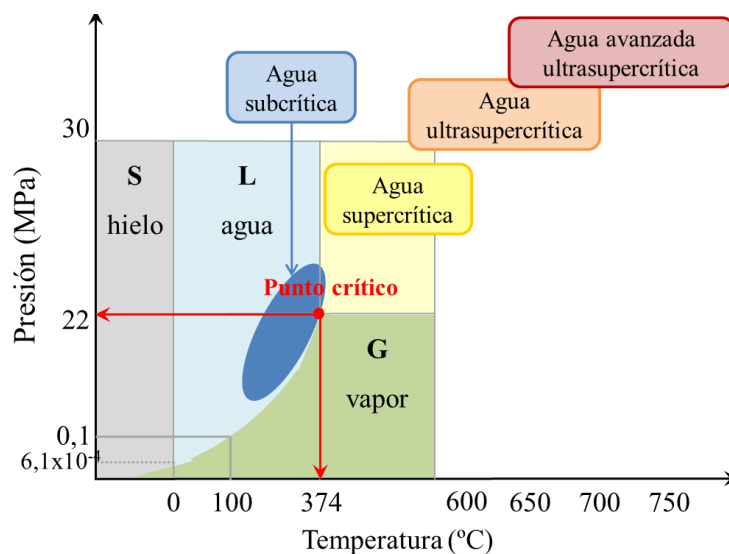


Figura 1.10. Diagrama de equilibrio del agua [15].

Hasta principios de los años 90, las centrales subcríticas trabajaban a 15-18 MPa y 540°C [24]. En 1957 comenzó a operar la primera planta supercrítica a una presión superior a los 22.1 MPa y a 540-565°C [25], pero debido a problemas de fiabilidad, especialmente desde el punto de vista metalúrgico, no fue comercializada hasta 1979 [15, 26]. Más tarde la presión fue incrementada hasta los 23.5 MPa [25], sin cambios en la temperatura de trabajo.

La evolución a las centrales ultrasupercríticas comenzó en Estados Unidos con el desarrollo de turbinas de vapor que trabajaban a 30 MPa y a 593°C, aunque la puesta en marcha tuvo lugar principalmente en Europa y Japón, donde se lograron mejorar los materiales empleados para soportar dichas condiciones en servicio [27]. Alemania fue el primer país de Europa que construyó una central ultrasupercrítica, seguido al poco tiempo de Italia [25].

Actualmente, tal y como muestra la Figura 1.11 [28], la mayoría de las centrales termoeléctricas de carbón operan dentro del rango subcrítico, excepto en Japón, donde la mayoría de las plantas (57%) trabajan en el rango más alto existente hasta el momento (620°C y 30 MPa) [29]. Al contrario de lo que se pudiera pensar, en Estados Unidos sólo existe una única planta ultrasupercrítica que opera a 600°C y a 31 MPa (*John W. Turk Jr. Coal Plant* en Fulton, Arkansas) [28].

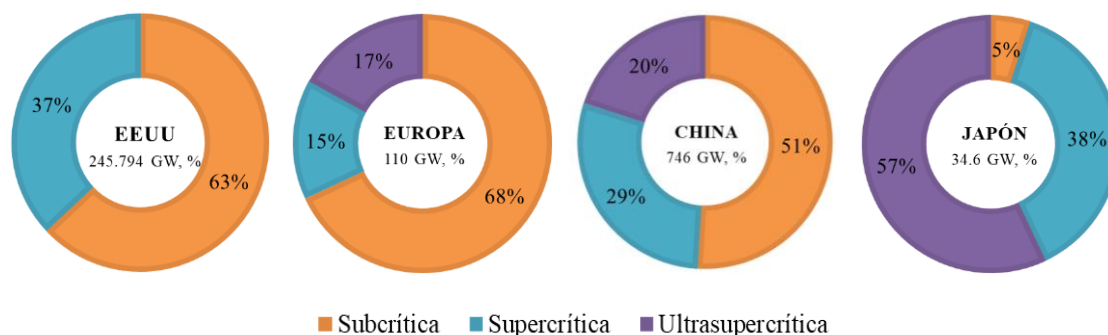


Figura 1.11. Capacidad energética por región y desglose de plantas termoeléctricas de carbón (%) [28].

En los últimos años se han estado realizando diversos estudios sobre el desarrollo de materiales que resistan condiciones aún más agresivas, dado que la tendencia de las plantas de generación eléctrica es seguir incrementando la temperatura y la presión del vapor en las turbinas hasta los 650°C e incluso a 720°C, con el fin de aumentar en un 8% la eficiencia y de reducir de este modo las emisiones de CO₂ en un 25% [30].

1.2.4. Evolución de los materiales empleados

Esa evolución de la temperatura y la presión del vapor de agua han dado lugar a la necesidad de diseñar y fabricar aceros con mejores propiedades y por tanto diferentes microestructuras [31], como indica la Figura 1.12.

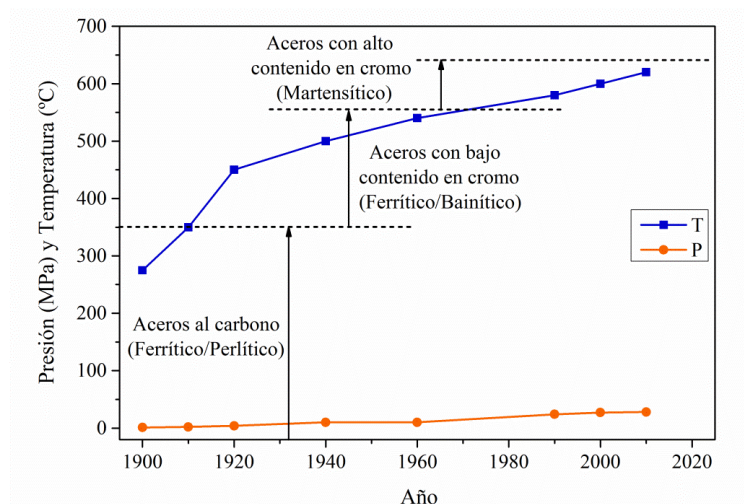


Figura 1.12. Evolución del empleo de aceros ferríticos y martensíticos en centrales termoeléctricas con turbinas en función de la temperatura, T, (°C) y la presión, P, (MPa) del vapor de agua [31].

Los primeros aceros empleados cuando las plantas trabajaban a un máximo de 350°C y 1.5 MPa fueron los aceros al carbono con estructura ferrítico/perlítica [31, 32]. Sin embargo, a principios de los años 20 fue necesario desarrollar aceros de baja aleación (ferrítico/bainíticos) que resistieran los 450°C y los 3.5 MPa [32], para lo que se añadió 0.3-0.5% de Molibdeno (Mo), ya que promueve el endurecimiento por solución sólida y

por precipitación de carburos (Mo_2C), incrementándose la resistencia a la fluencia [15]. A pesar de ello, tras largos tiempos de operación a más de 440°C sufrían fragilización, que fue solventada en los años 30 con la adición de cromo (Cr) ($<2.25\%$) [33], que aportaba una mayor resistencia a la oxidación [34].

Más tarde, en los años 50 y 60, se añadieron también elementos alfégenos, con el fin de estabilizar la fase ferrita ($\text{Fe-}\alpha$), y endurecedores, para mejorar aún más la resistencia a fluencia [32], como wolframio (W), vanadio (V), titanio (Ti) o niobio (Nb). También se aumentaron las adiciones de Cr hasta llegar a un 9% para incrementar la resistencia a la corrosión y a la grafitización [15].

A partir de los años 70 aparecieron en el mercado aceros templados con microestructura martensítica estabilizada por carburos de estequiometría M_{23}C_6 ($\text{M}=\text{Cr, Fe, Mo o W}$) [35, 36], como el acero P/T91 que desde entonces ha sido ampliamente utilizado a nivel mundial en calentadores y tuberías de vapor que operan hasta 593°C [31, 37]. Sin embargo, tiempo después, al querer endurecer las condiciones de trabajo de las turbinas de vapor hasta el rango ultrasupercrítico, nuevos y avanzados aceros ferrítico/martensíticos con 2-12% de Cr fueron desarrollados [31]. Dicha evolución se recoge de forma esquemática en el apartado 8.1 (pág. 346).

Un ejemplo es el acero P/T92 con un 9% de Cr, que fue diseñado a mediados de los años 80 [38]. Este acero exhibe un 30% más de resistencia a la ruptura por fluencia que el acero P/T91, especialmente a alta temperatura, debido a la sustitución de parte del Mo por un 1.5-2.0% de W y un 0.001-0.006% de boro (B) [39], cantidad suficiente para mejorar su endurecimiento [40, 41]. Esa adición de W retarda la formación de la martensita en estructura de agujas [42] y, a su vez, estabiliza los precipitados del tipo fase de Laves ($\text{Fe,Cr}_2(\text{Mo,W})$) [43]. También, disminuye la velocidad de recrystalización de los primeros carburos M_{23}C_6 precipitados en otros de mayor tamaño (velocidad de maduración de Ostwald) [44], pero su tenacidad puede verse afectada debido a la elevada densidad de dislocaciones a temperaturas superiores a la del temple ($650\text{-}750^\circ\text{C}$) [45].

Por contra, estos aceros ferrítico/martensíticos no pueden ser empleados a temperaturas superiores a los 625°C dada su limitada resistencia a la oxidación [15]. Es por ello que las centrales termoeléctricas han optado por sustituir parte de los componentes de la planta por aceros austeníticos, en aproximadamente la proporción que esquematiza la Figura 1.13.

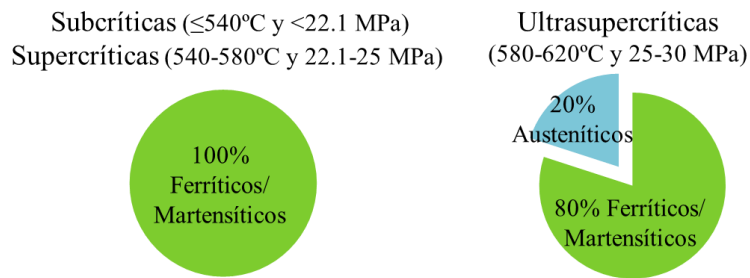


Figura 1.13. Distribución de los materiales empleados en las centrales basadas en el vapor en función de sus condiciones de operación [46].

La principal problemática de utilizar aceros austeníticos en vez de aceros ferrítico/martensíticos está referida a:

- * Su elevado coste, ya que el coste por tonelada de un acero austenítico es cuatro a seis veces superior [47].
- * Una menor conductividad térmica que puede llegar a ser dos tercios inferior, debido a la menor distancia interatómica de su estructura que provoca una atracción más fuerte entre los núcleos y electrones y desfavorece, por tanto, la movilidad de los electrones [31]. Este hecho limita la transferencia de calor [34] y, por tanto, la eficiencia de la turbina.
- * Un mayor coeficiente de expansión térmica, que puede incluso duplicarse [31] y provocar que las capas de óxido que se formen en superficie, protectoras o no, tiendan a delaminarse fácilmente [34], reduciendo el espesor del material empleado y el daño por erosión u obstrucción aguas abajo.

Con el fin de evitar los inconvenientes asociados al empleo de aceros austeníticos, la investigación de nuevos materiales, con respecto a la evolución de las condiciones del vapor de agua, ha seguido dos vertientes distintas. Una de ellas consiste en mejorar el desempeño de la familia de los aceros con un 9% Cr mediante adiciones de cobalto (Co), ya que es un elemento gammágeno. Su incorporación evita la formación de la δ -ferrita (fase frágil [48]) durante el normalizado a alta temperatura de los aceros martensíticos que en su composición tienen elevadas proporciones de elementos alfaógenos como el Cr y el W [49]. Un ejemplo de ello son los aceros MarB y MarBN diseñados específicamente para los componentes de las calderas con temperaturas de trabajo máximas de 650°C [50]. La otra vertiente propone modificar la superficie de los aceros ferrítico/martensíticos ya desarrollados mediante la aplicación de recubrimientos protectores para dotarlos de buenas propiedades frente a la oxidación por encima de los 625°C [51].

1.2.5. Requerimientos de las próximas centrales termoeléctricas

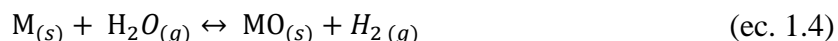
Para que un material pueda ser empleado en las plantas que operen hasta 650°C en el lado vapor ha de cumplir necesariamente los siguientes requisitos [52]:

- * Resistencia a la fractura por fluencia a 650°C aplicando una carga constante de 100 MPa durante 100000 h.
- * Alargamiento máximo hasta fractura por fluencia superior al 10%.
- * Resistencia a la oxidación a largo plazo en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C.
- * Elevada conductividad térmica.
- * Alta resistencia a la fatiga termo-mecánica.
- * Resistencia a la tracción a corto plazo a aproximadamente 450 MPa/600 MPa (a temperatura ambiente).

Puede verse que una de las propiedades de mayor interés para la industria de generación de energía eléctrica es la resistencia a la oxidación en atmósfera de vapor de agua, dado que la acción de ese medio junto a las altas temperaturas provoca la degradación de los materiales por oxidación. Este fenómeno puede acarrear problemas de seguridad y pérdidas económicas directas, como aquellas relacionadas con el reemplazo de piezas dañadas, o indirectas, como las paradas imprevistas de la planta para efectuar reparaciones, las pérdidas de eficiencia o la contaminación por productos de oxidación, por lo que su estudio y prevención son fundamentales [53].

1.3. Oxidación en atmósfera de vapor de agua a alta temperatura

La reacción que tiene lugar entre el metal y la atmósfera 100% vapor de agua se puede describir por la reacción simplificada de la ec. 1.4.



Puede observarse que durante la reacción de oxidación del metal genera H_2 . Sin embargo, la presencia de O_2 en el medio, incluso en concentraciones tan bajas como un 1%, supone el incremento de la velocidad de oxidación en varios órdenes de magnitud [54]. Esto es debido a que la reacción de formación de H_2O está favorecida ($\Delta G_r = -298$ kJ/mol) frente a la de formación de H_2 (ec. 1.5).



Este hecho afecta a la velocidad de oxidación de los metales [55], dado que afecta negativamente a la formación de las capas de óxido que eran termodinámicamente estables y protectoras en otros medios menos agresivos como el aire [56]. Nuevos problemas en el adecuado funcionamiento de la planta pueden aparecer entonces, reduciendo su eficiencia, ya que dichos óxidos se pueden acumular en el interior de las tuberías que transportan vapor de agua reduciendo su sección (Figura 1.14 a), o bien se pueden desprender y provocar daños por erosión (Figura 1.14 b) u obstrucción aguas abajo [57, 58, 59].



Figura 1.14. a) Tubería de vapor de agua con depósitos de óxido en su interior [60] y b) álabes de una turbina de vapor dañados por la erosión de partículas sólidas procedentes de los óxidos formados en el interior de las tuberías [61].

1.3.1. Mecanismos de oxidación de aceros en condiciones ultrasupercríticas

El comportamiento de los materiales en vapor a alta temperatura está relacionado principalmente con el espesor y la naturaleza de las capas de óxido que se forman en su superficie. Además, con el aumento de la temperatura dichas capas crecen más rápidamente pudiendo alcanzarse mayores espesores a un mismo tiempo dado, lo que lleva a tres posibles consecuencias [62]:

- * La pérdida de espesor de la pared del acero puede llegar a comprometer el límite de presión establecido, aumentando la tensión y pudiendo causar el fallo por fluencia.
- * El aumento del aislamiento del acero al fluido de enfriamiento a causa de la baja conductividad térmica de las capas de óxido conduce a un aumento de la temperatura del acero, que incrementa el crecimiento de las capas de óxido.

- * Las capas de óxido de mayor espesor pueden delaminarse más fácilmente cuando tienen lugar paradas en planta, es decir cuando las temperaturas disminuyen, causando los daños aguas abajo anteriormente mencionados.

Por tanto, es útil incluir una recopilación de las características de las capas de óxido que se forman en los aceros utilizados para el fin que nos ocupa cuando son expuestos a atmósferas de vapor ultrasupercrítico y cómo se modifican a lo largo del tiempo de exposición. A continuación, se analiza la morfología y la composición de las capas de óxido que se suelen generar para cada una de las familias de aceros empleados en las plantas termoeléctricas. Se analizan tres aceros de referencia, cuya composición química elemental se refleja en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composiciones químicas bajo ASTM de los aceros tomados como ejemplo (% en peso) [63].

Aceros	Cr	Mn	Mo	Si	Ni	C	Otros
T22	1.9-2.6	0.3-0.6	0.87-1.1	<0.5	-	<0.15	-
T91	7.9-9.6	0.25-0.66	0.8-1.0	0.18-0.56	<0.43	0.06-0.15	V 0.16-0.27 Nb 0.05-0.11 N 0.025-0.08 S <0.012 P <0.025
TP304H	18-20	<2	-	<0.75	8-10.5	0.04-0.10	Nb <1 S <0.03 P <0.045

Aceros ferríticos con <3% de Cr

Tal y como resumen Wrigth y Dooley [63], en los aceros ferríticos como el acero T22, primeramente, tiene lugar la formación de dos o tres capas de óxidos: (1) una espinela Fe-Cr, compuesta principalmente por Fe_3O_4 (magnetita) con diferentes proporciones de Cr en su interior, $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$, en la parte en contacto con el acero, (2) magnetita y, (3) puede que más externamente Fe_2O_3 (hematita). A veces esta última capa no se encuentra experimentalmente, debido a una lenta difusión del hierro proveniente del acero a través de las capas de óxido superficiales, a pesar de que su presencia está favorecida desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, sí que es más frecuente hallar esta especie conformando pequeñas aglomeraciones en la parte más externa de la capa de magnetita, como esquematiza la Figura 1.15 a.

Cuando el material es expuesto a mayores temperaturas o tiempos de oxidación más largos se generan una serie de multicapas de óxido que crecen en la capa más interna. El espesor de cada capa dentro de la multicapa es muy inferior al de las capas iniciales mostradas por el acero T22 cuando es expuesto al vapor a elevadas temperaturas, siendo cada vez más finas según se alejan de la intercara con la espinela Fe-Cr.

Experimentalmente se ha observado que la multicapa posee porosidad intermedia y variaciones composicionales y morfológicas. Dentro de la bicapa, la capa más externa es magnetita pura con un mayor tamaño de grano que la más interna, que se compone de una mezcla de magnetita pura junto a magnetita con incorporaciones de cromo. La formación de estas multicapas está directamente relacionada con el número de paradas realizadas en planta, ya que estas provocan el agrietamiento de las capas de óxido superficial que permiten la entrada de la atmósfera oxidativa hacia el interior (ver Figura 1.15 b-d).

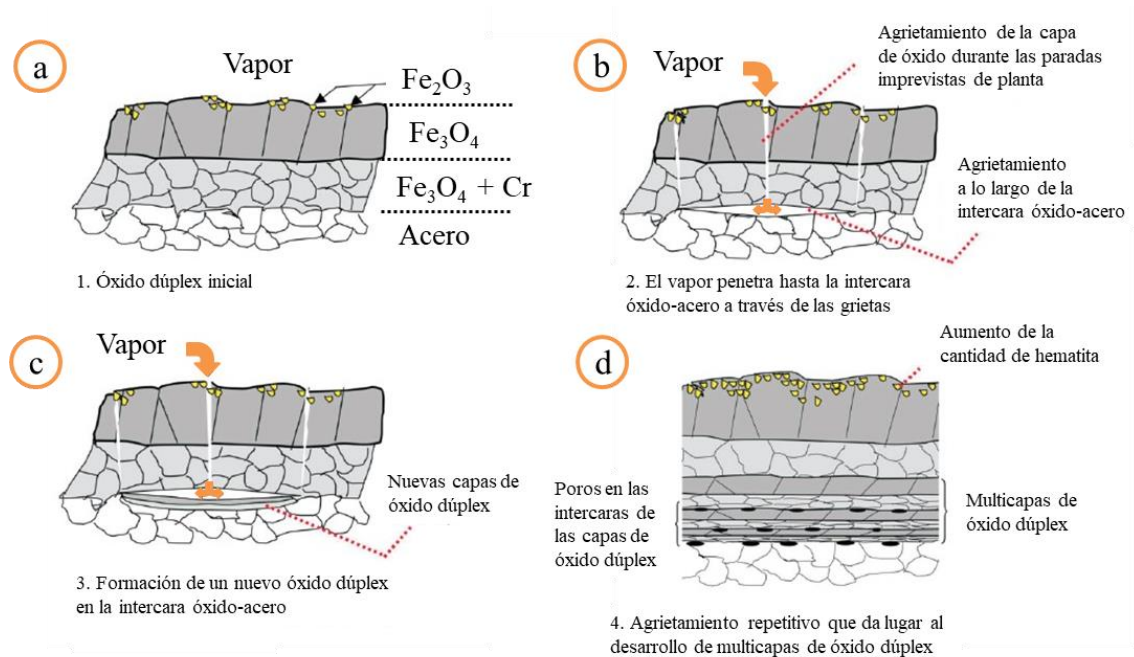


Figura 1.15. Representación del desarrollo de las capas de óxido en un acero ferrítico con <3% de Cr como el acero T22 cuando es expuesto a vapor de agua a elevadas temperaturas [63].

Aceros ferrítico/martensíticos con 9-12% de Cr

El comportamiento de este tipo de aceros ha sido ampliamente estudiado en el Centro de Investigación Jülich (*Forschungszentrum Jülich*), donde investigadores de prestigio dentro del campo de la oxidación a alta temperatura como J.P. Ennis y W.J. Quadakkers propusieron en 2007 un mecanismo de oxidación [64], basándose en resultados experimentales previos obtenidos por Zurek et al. en 2004 [65, 66].

En ese último estudio se evaluó el comportamiento de diferentes aceros ferríticos con un 9-12% en cromo en atmósfera de $\text{Ar}+50\%\text{H}_2\text{O}$ a un rango de temperaturas (550-650°C) durante 1000 h. Del dicho estudio se extrajo el mecanismo general asociado a estos aceros que se expone en la Figura 1.16.

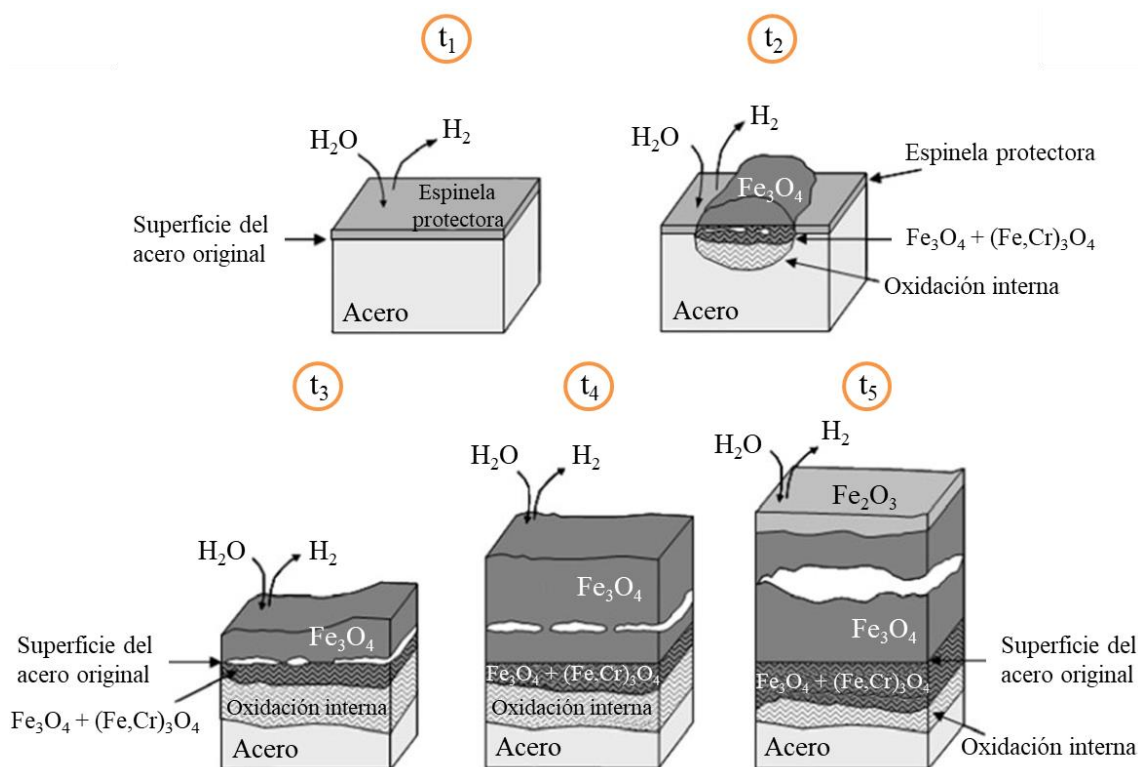


Figura 1.16. Representación del mecanismo general propuesto para la oxidación en atmósfera de vapor entre 550-650°C de aceros ferrítico/martensíticos con un 9-12% en Cr [67].

Este mecanismo tiene lugar en las siguientes etapas, aunque cada una de ellas es dependiente de la composición del acero, de la temperatura, de las velocidades de flujo y de otros factores [32]:

- * **t₁**: se forma una fina capa protectora basada en espinelas Fe-Cr con una relación $\text{Cr/Fe} > 0.25$ como $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ o $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.
- * **t₂**: las capas protectoras se delaminan localizadamente, probablemente debido al agotamiento de Cr en la capa (la relación Cr/Fe disminuye). Consecuentemente, tiene lugar un crecimiento rápido de la magnetita (Fe_3O_4) en la intercara gas/óxido, a causa de un aumento en la velocidad de difusión de los iones hierro del acero hacia el exterior, que a su vez genera la formación de vacantes que condensan en forma de poros o espacios internos.

La presión parcial de O_2 (p_{O_2}) en la superficie del óxido es inferior a la de la atmósfera gaseosa, ya que la propia reacción de oxidación del hierro con la atmósfera de vapor genera H_2 , que reduce rápidamente la p_{O_2} , por lo que la hematita (Fe_2O_3) no se forma. Sin embargo, cuando la p_{O_2} en el interior es lo suficientemente alta se formarían los óxidos internos wustita (FeO) (ver Figura 1.17) y cromita (Cr_2O_3).

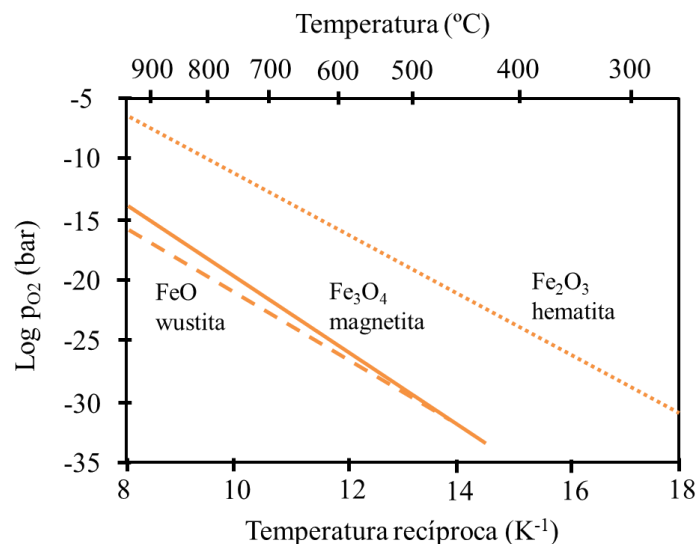


Figura 1.17. Estabilidad termodinámica de los óxidos de hierro en función de la temperatura y de la p_{O_2} [32].

- * **t₃**: aumento del espesor de la capa interna por la transformación parcial de FeO en Fe_3O_4 y las partículas de cromita comienzan a ser embebidas en esa capa, dando lugar a la formación de la espinela $(Fe,Cr)_3O_4$.
- * **t₄**: el espaciado en la capa externa de magnetita se ha hecho más grande, por lo que el área disponible para la difusión entre la intercara gas/óxido y la óxido/acero se ve drásticamente reducida.
- * **t₅**: el espaciado ya es demasiado grande, por lo que la difusión de iones hierro hacia el exterior prácticamente se detiene y permite la generación de hematita en la capa más externa.

En el caso de observar experimentalmente la formación de dicha capa superficial de hematita en la oxidación en vapor de este tipo de aceros, esta se relaciona con la existencia de una alta concentración de macrodefectos en la capa de óxidos, que causan la pobre adherencia de las capas, sobre todo durante la aplicación de ciclos térmicos.

En ese mismo estudio previo de Zurek et al. [65, 66], se dieron cuenta de que no todos los aceros evaluados mostraban un aumento de la velocidad de oxidación al incrementar la temperatura de ensayo. Además, elucidaron que ese hecho estaba relacionado con la concentración de cromo, así como con las adiciones de otros aleantes incorporados en porcentajes inferiores (cromo, silicio o cobalto). Pudieron distinguir tres grupos:

- * Los aceros con un 9-10% de cromo forman capas gruesas de óxido, siendo la magnetita el principal constituyente.
- * Los aceros que contienen 10-12% de cromo muestran un comportamiento frente a la oxidación en vapor muy variable. El espesor y la morfología de sus óxidos depende de la duración del ensayo, de la temperatura, de los aleantes del acero, del tamaño de grano y del tratamiento superficial.
- * Los aceros con más de 12.5% de cromo poseen una excelente resistencia a la oxidación en vapor al conformarse finas capas de óxidos de Cr_2O_3 , $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ o $(\text{Cr,Mn,Fe})_3\text{O}_4$ rico en Cr con una capa externa de hematita.

Semejante a lo observado por esos investigadores tiempo atrás, experimentalmente Wright y Dooley [63] recogieron la evaluación de las diferentes capas de óxido del acero ferrítico/martensítico T91 cuando fue expuesto a una atmósfera de vapor puro a 593-646°C y 13.8 MPa. Estos autores reportaron que el crecimiento de las capas de óxido parecía muy similar al mostrado por el acero ferrítico T22, es decir, tenía lugar la formación de las dos capas de óxido, internamente la espinela Fe-Cr y externamente la magnetita. También detectaron precipitados ricos en Cr en la intercara óxidos/acero y en los límites de grano del acero en las zonas más próximas a dicha intercara (ver Figura 1.18 a). Con el aumento del tiempo de exposición, esos precipitados crecen a través de los límites de grano del acero y de la capa de óxido compuesta por la espinela Fe-Cr. Ese crecimiento da lugar a una formación de bandas, que retardan la difusión hacia el exterior del hierro procedente del acero. Al mismo tiempo, se genera una cierta porosidad en la intercara magnetita-espinela. Ambas contribuciones favorecen la formación de una capa superficial continua de hematita (ver Figura 1.18 b-d).

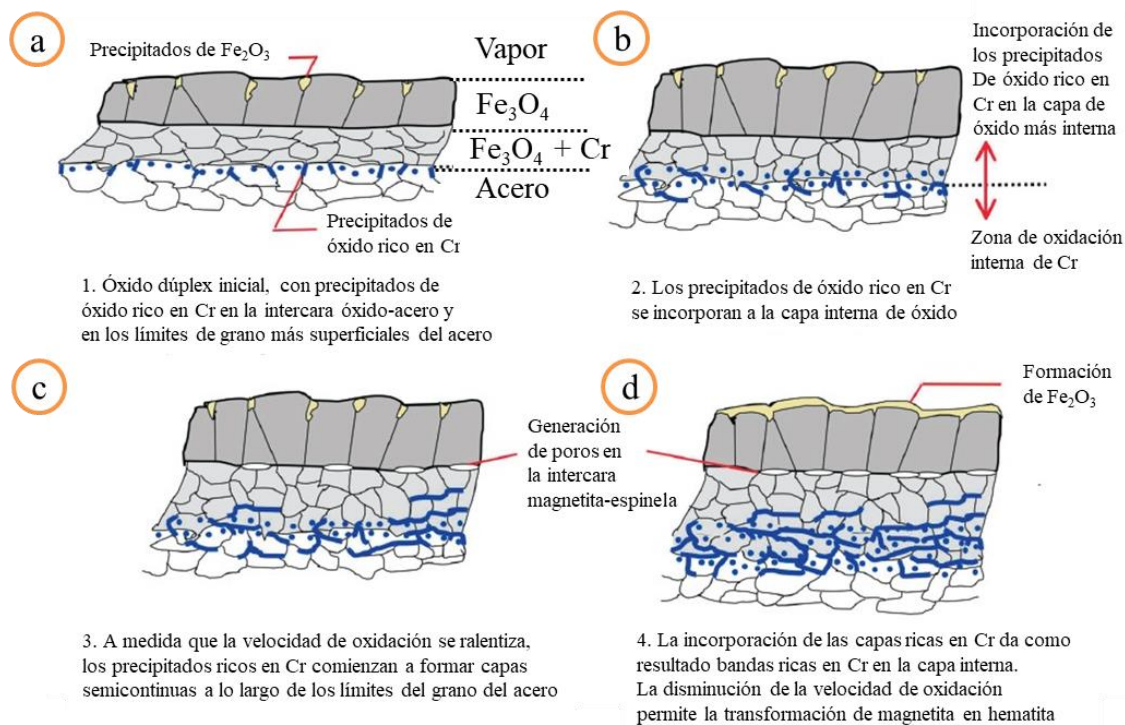


Figura 1.18. Representación del desarrollo de las capas de óxido en un acero ferrítico/martensítico con un 9% de Cr como el acero T91 cuando es expuesto a vapor de agua a elevadas temperaturas [63].

En la práctica, también observaron que los fenómenos de delaminación que tienen lugar en ese acero implican el desprendimiento de la capa de magnetita debido a la presencia de esa porosidad en la intercara magnetita-espinela.

Aceros austeníticos con <22% de Cr y <20% Ni (serie 300)

La serie 300 se corresponde a los aceros austeníticos con el menor contenido de Cr y Ni. Wrigth y Dooley [63] también reportaron los fenómenos experimentados por esta serie de aceros cuando son expuestos a atmósferas de vapor a elevadas temperaturas. Ellos forman óxidos similares a los aceros ferríticos, pero con ciertas diferencias ya que la espinela Fe-Cr posee mayores concentraciones de Cr y contiene cierta cantidad de Ni, aunque normalmente se encuentra como partículas aisladas de Ni metálico. Esto implica que la velocidad de difusión de los elementos del acero se vea reducida y que las capas de óxido superficiales tengan un menor espesor. A su vez ese mismo hecho, promueve la rápida transformación de magnetita en hematita y la generación de porosidad en la intercara, como se esquematiza en la Figura 1.19. El comportamiento de este tipo de aceros frente a la oxidación varía según el tamaño de grano.

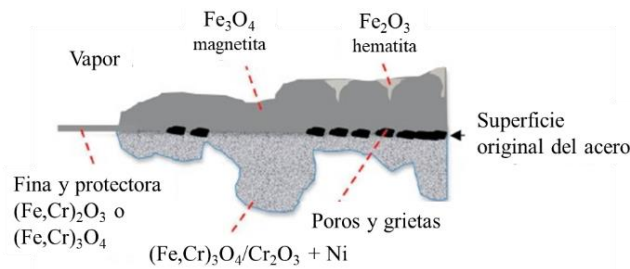


Figura 1.19. Representación de las capas de óxido presentes en un acero austenítico con <22% de Cr y <20% Ni como el acero TP304H cuando es expuesto a vapor de agua a elevadas temperaturas [63].

- * Cuando el grano es grueso, la cantidad de Cr superficial es insuficiente para generar una capa continua y homogénea rica en Cr. Por ello, inicialmente la capa de óxidos es discontinua y está formada por capas delgadas ricas en Cr en las proximidades de los límites de grano, por donde el Cr difunde preferencialmente, y por otras ricas en hierro, principalmente sobre los granos del acero, como esquematiza la Figura 1.20 a.

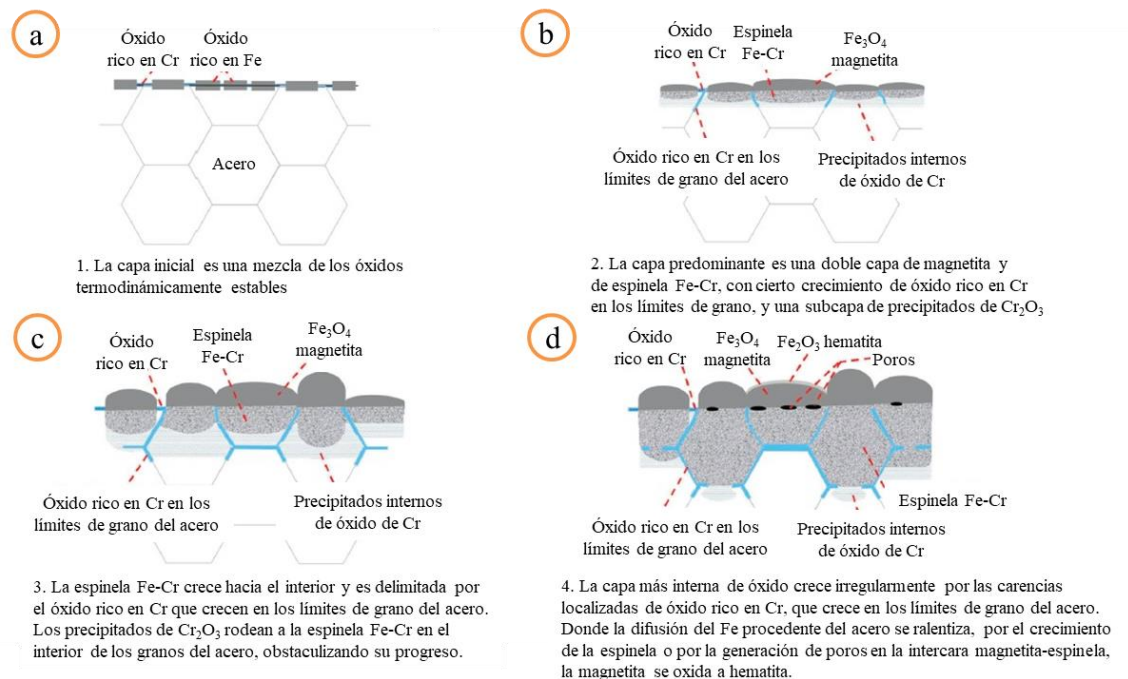


Figura 1.20. Representación del desarrollo de las capas de óxido en un acero austenítico con <22% de Cr y <20% Ni como el acero TP304H con grano grueso cuando es expuesto a vapor de agua a elevadas temperaturas [63].

A mayores tiempos de oxidación, ambas capas de óxido crecen y precipita el óxido rico en Cr en los límites de grano y en el interior de los granos del acero (Figura 1.20 b-c). Con el tiempo, esa precipitación impide o retarda la difusión de hierro hacia el exterior, por lo que la capa de magnetita superficial ve ralentizado su crecimiento.

No obstante, también se da la formación de porosidad en la intercara magnetita-espinela, lo que se suma a dicho efecto y se favorece la transformación de magnetita en hematita (Figura 1.20 d).

- * En los casos en los que el grano es fino, el mecanismo seguido es semejante al mostrado por los aceros con grano grueso, pero las capas de óxido conformadas tienen un menor espesor. Este hecho se debe al crecimiento más rápido de los óxidos ricos en cromo en los límites de grano y en la superficie del material, lo que impide o ralentiza el crecimiento de la espinela Fe-Cr y de la magnetita. Las etapas que tienen lugar quedan esquematizadas en la Figura 1.21.

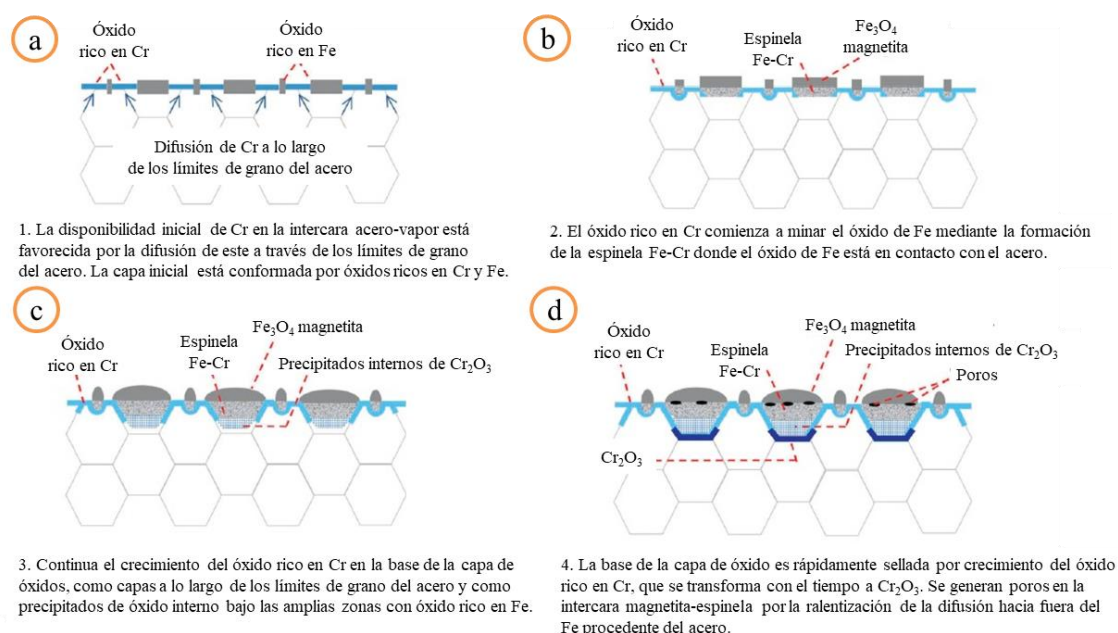


Figura 1.21. Representación del desarrollo de las capas de óxido en un acero austenítico con $<22\%$ de Cr y $<20\%$ Ni como el acero TP304H con grano fino cuando es expuesto a vapor de agua a elevadas temperaturas [63].

Además, al tener el suficiente contenido de Cr superficial, sí se forma una capa continua de óxidos ricos en Cr y en hierro. El primero de ellos evoluciona a Cr_2O_3 (cromia), que precipita en los límites de grano y en el interior de los óxidos ricos en hierro. Esto junto a la formación de porosidad en la intercara magnetita-espinela, causan la reducción de la velocidad de difusión de hierro del acero hacia el exterior y la consecuente transformación de magnetita en hematita.

Esta última fase es más propensa a la delaminación debido a su diferente coeficiente de expansión térmica respecto a la magnetita, lo que es contraproducente. Aun así el comportamiento de estos aceros con grano fino frente a la oxidación es mejor que los que presentan grano más grueso.

1.3.2. Elementos formadores de óxidos protectores

Para evitar las delaminaciones de las capas de óxido superficiales, a los materiales que van a ser empleados a altas temperaturas y en estos medios tan agresivos se les añaden aleantes que formen óxidos superficiales densos que protejan al material de los fenómenos oxidativos, para retardar la velocidad de oxidación del material. Para que ese efecto tenga lugar los aleantes deben cumplir las siguientes premisas [68]:

- * Su afinidad por el oxígeno ha de ser superior que la del metal base.
- * Su radio iónico ha de ser inferior al del metal base, así podrá difundir rápidamente hacia la superficie y formar esa capa de óxido protectora.
- * La temperatura a la que es sometido el material debe ser suficiente para favorecer la difusión del aleante.

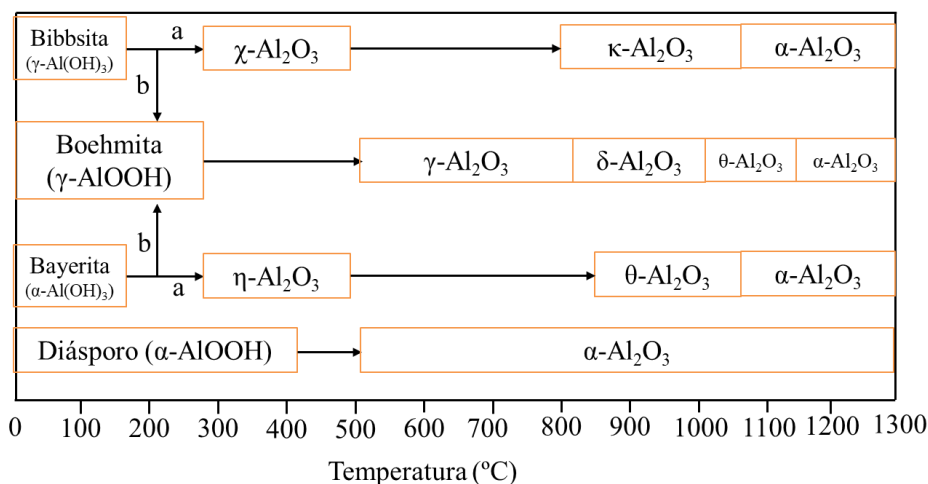
Bajo ese propósito, los aleantes más comunes son el aluminio (Al), el silicio (Si) y el Cr, ya que conforman sus correspondientes óxidos protectores: Al_2O_3 , SiO_2 y Cr_2O_3 , respectivamente. Las características generales de esos tres óxidos se recogen en la Tabla 1.2 y posteriormente se expondrá cada uno de ellos en más detalle.

Tabla 1.2. Sensibilidad cinética y química de diversos óxidos protectores a elevada temperatura [69].

	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3
Elementos de control cinético	Difusión de oxígeno por los límites de grano	Permeabilidad de oxígeno neutro	Difusión doble de Cr y O por los límites de grano
Dependencia de la p_{O_2}	No observada	$[p_{\text{O}_2}]^1$	No observada
Energía de activación	380 kJ/mol	119 kJ/mol	244 kJ/mol (no dopados) y 263 kJ/mol (con itrio (Y))
Efecto de los dopantes/impurezas	Velocidad de crecimiento $\times 3$ y mayor adhesión	Muy sensible	Velocidad de crecimiento $\times 10$ en presencia de itrio y mayor adhesión
Efecto de la presencia de vapor de agua	Bajo: transformaciones de fase más rápidas y menor adhesión	Moderado: crecimiento y volatilidad	Alto: formación de fases volátiles

Óxido de aluminio (III)

El óxido de aluminio (III), o comúnmente designado como alúmina (Al_2O_3) dispone de siete estructuras polimórficas, es decir, que tiene siete estructuras cristalinas distintas, las cuales varían en función de la temperatura y proceden de las fases hidróxido estables a temperatura ambiente (minerales naturales), tal y como muestra la Figura 1.22 [70].



Las áreas encerradas indican rangos de estabilidad y las flechas rangos de transición.

Ruta a: favorecida por $p=0.1$ MPa y tamaño de partícula <10 μm .

Ruta b: favorecida por $p>0.1$ MPa, humedad, alcalinidad y tamaño de partícula >100 μm .

Figura 1.22. Secuencia de transformación de los hidróxidos de aluminio estable a bajas temperaturas en los óxidos estables a altas temperaturas [70].

Las dos únicas fases estables a 650°C son las denominadas:

- * **$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** con estructura cristalina tipo corindón (sistema trigonal) donde los aniones O^{2-} ocupan las posiciones de una red hexagonal compacta y dos tercios de los huecos octaédricos están ocupados por los cationes Al^{3+} [71] (Figura 1.23).

Esta fase es ampliamente utilizada como cerámica estructural, debido a sus buenas propiedades mecánicas, donde destaca su gran dureza, sólo superada por el diamante y el carburo de Si, y sus excelentes propiedades térmicas a elevadas temperaturas, como su elevado punto de fusión ($T=2072^\circ\text{C}$) [72] o su alta conductividad térmica (38-42 W/mK) [73].

- * **$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** posee una estructura cúbica tipo espinela con defectos, por lo que los aniones O^{2-} ocupan las posiciones de una red cúbica compacta y los cationes Al^{3+} ocupan algunos de los huecos octaédricos y tetraédricos, dejando otros como vacantes [74] (Figura 1.23).

Suele emplearse como catalizador o soporte catalítico, ya que tiene un gran área específica y una baja energía superficial [75]. A diferencia de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, este no suele emplearse para aplicaciones a alta temperatura porque es una fase metaestable que se transforma [76] a 700-800°C (Figura 1.22).

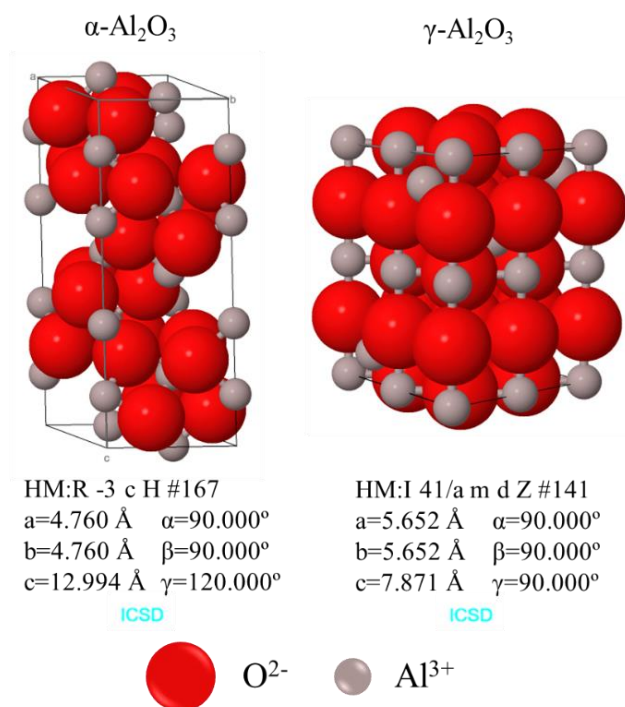


Figura 1.23. Celda unidad de las estructuras cristalinas de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [77].

Óxido de silicio (IV)

El óxido de silicio (IV) o sílice (SiO_2) es un material aislante, que existe en la naturaleza tanto en forma cristalina como amorfa, es decir sin orden atómico a largo alcance (ver Figura 1.24) [78].

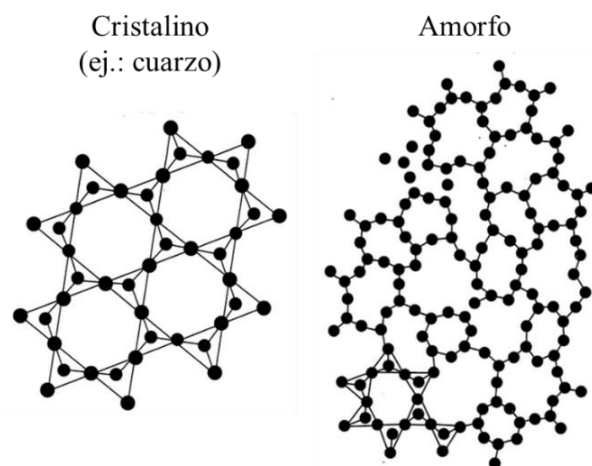


Figura 1.24. Diferencia estructural entre SiO_2 cristalino y amorfo [78].

Desde el punto de vista cristalino, se conocen un total de veintidós modificaciones polimórficas, de las cuales las tres más conocidas que se dan a presiones <1000 MPa son el α - y β -cuarzo, la β -tridimita y la β -cristobalita, como se ve en su diagrama de fases recogido en la Figura 1.25 [79].

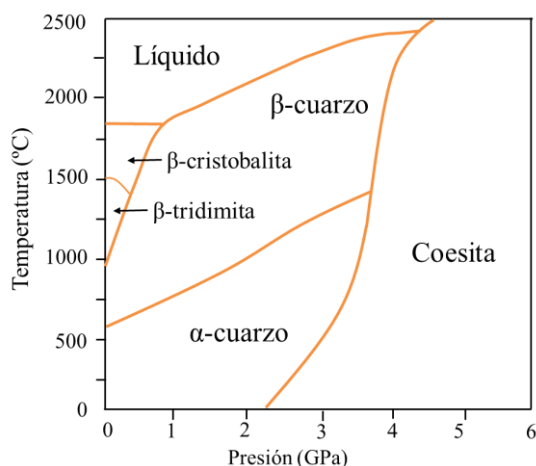


Figura 1.25. Diagrama de fases del SiO_2 en función de la temperatura y la presión [80].

A presión atmosférica, a 573°C tiene lugar la transición de fase reversible del α -cuarzo, con estructura trigonal ($\rho=2.65 \text{ g/cm}^3$), al β -cuarzo, con estructura hexagonal ($\rho=2.53 \text{ g/cm}^3$) y estable hasta 870°C (ver Figura 1.26). Ambas estructuras se componen de tetraedros SiO_4 , donde cada Si^{4+} está rodeado de cuatro O^{2-} y cada O^{2-} tiene dos Si^{4+} como vecinos cercanos, cuyos enlaces Si-O-Si sufren una leve torsión (pasan de 144° a 155°) durante ese cambio estructural, pero no supone la rotura de enlaces químicos ni de distorsiones en el tetraedro SiO_4 [79].

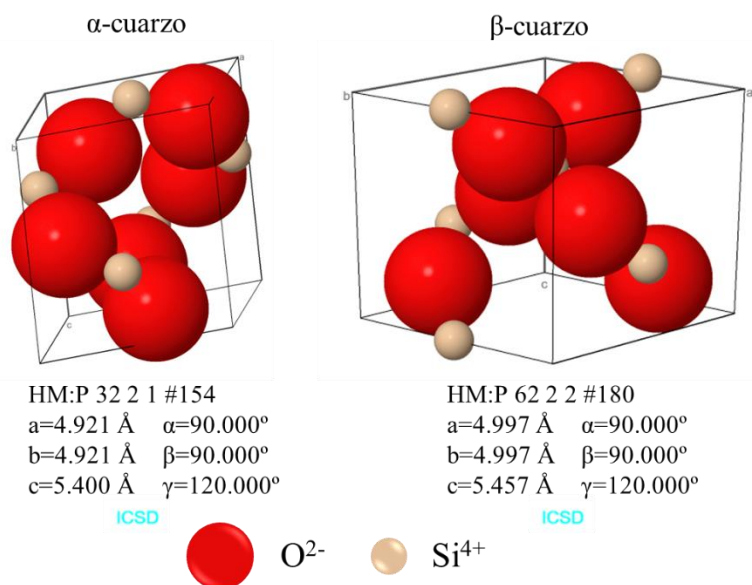


Figura 1.26. Celda unidad de las estructuras cristalinas del α -cuarzo y el β -cuarzo [77].

- * **α -cuarzo** es el polimorfo más empleado industrialmente, ya que posee muchas características de interés tecnológico como sus propiedades piezoeléctricas, que permiten convertir ondas eléctricas en ondas mecánicas y viceversa, por lo que es ampliamente utilizado en control de temporización y frecuencia, fibras ópticas, aplicaciones dieléctricas, etc. Además, también se utiliza en dispositivos ópticos de gran escala, porque es uno de los materiales más transparentes en el rango ultravioleta (UV)-infrarrojo (IR) y posee doble refracción, así como potencia de rotación óptica [81].
- * **β -cuarzo** es sólo estable por encima de 573°C, por lo que no se ha estudiado tanto ni es tan ampliamente conocido.

Óxido de cromo (III)

El óxido de cromo (III), denominado cromia (Cr_2O_3) es el único óxido de Cr estable a alta temperatura (ver Figura 1.27 a) [82] y posee una estructura cristalina tipo corindón similar a la que presenta la α - Al_2O_3 , sólo que los parámetros de la red se ven ligeramente ampliados debido al mayor tamaño del Cr^{3+} [83] (ver Figura 1.27 b). Al igual que la α - Al_2O_3 , dispone elevada dureza y un elevado punto de fusión ($T=2435^\circ\text{C}$), así como de una elevada resistencia al desgaste y a la oxidación a alta temperatura [84].

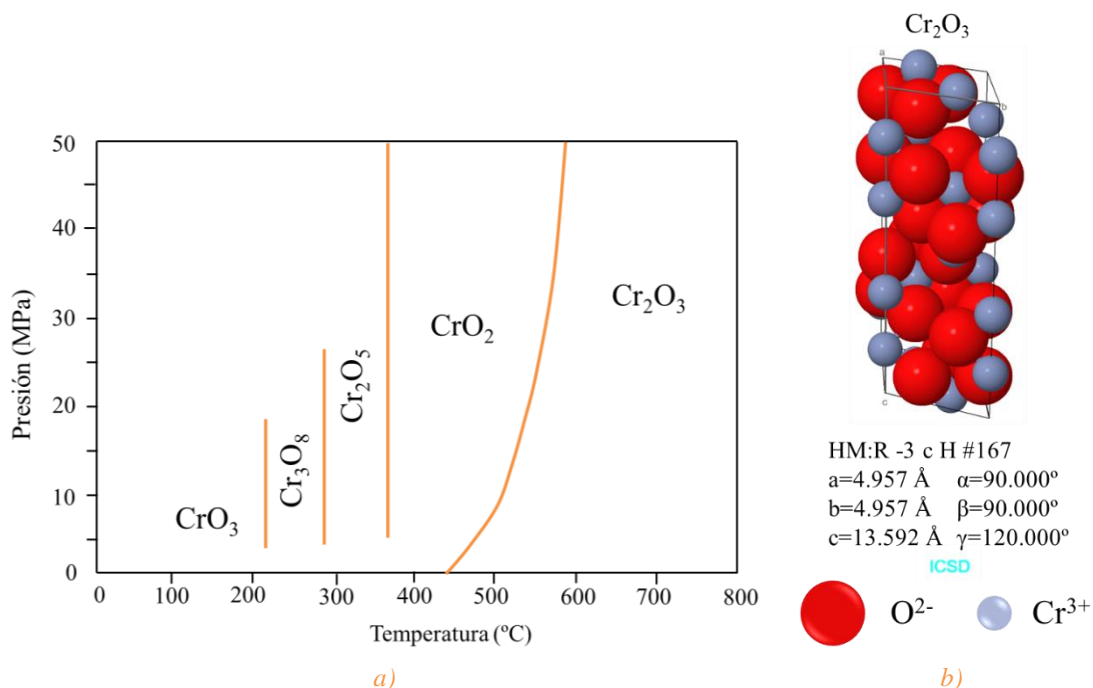


Figura 1.27. a) Diagrama de fases de los óxidos de Cr en función de la temperatura y la presión [82] y b) celda unidad de la estructura cristalina de la cromia [77]

Estos óxidos protectores actúan de barrera frente a los fenómenos de difusión de especies procedentes del medio oxidativo hacia el material base y viceversa. En estos óxidos la difusión es mucho más lenta que en otros menos protectores, como son los óxidos de hierro que comúnmente se forman en los aceros ferrítico/martensíticos con un 9%Cr cuando son expuestos a la atmósfera de vapor.

La difusión de los cationes Al^{3+} es más lenta en comparación con la de los cationes Cr^{3+} o Si^{4+} cuando la temperatura es $<1400^\circ\text{C}$ (en sus propias matrices de óxido; ver Figura 1.28). Además, los coeficientes de difusión del silicio y del aluminio son del mismo orden a aproximadamente 1500°C , pero siempre inferiores al del Cr. En consecuencia, se puede concluir que la formación y el crecimiento de una capa de alúmina se darán más lentamente que una de cromia o de sílice, por lo que se considera que la alúmina tiene un mayor carácter protector.

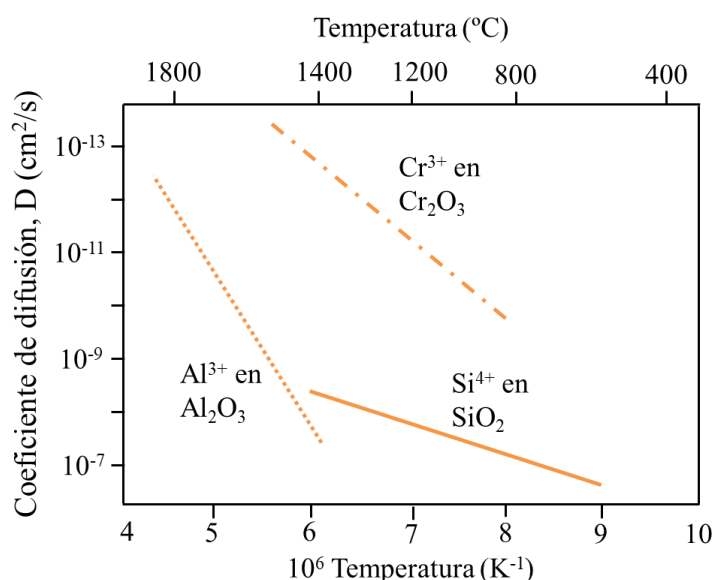


Figura 1.28. Coeficientes de difusión de los cationes metálicos en sus correspondientes óxidos en función de la temperatura [85].

En general, se puede decir que un óxido resulta protector cuando presenta [86]:

- * Buena adherencia al sustrato y alta plasticidad, para prevenir su fractura.
- * Alto punto de fusión y baja presión de vapor.
- * Un coeficiente de expansión térmico similar al del material.
- * Baja conductividad eléctrica y bajo coeficiente de difusión para los iones metálicos que componen el sustrato y para los iones del medio.

1.3.3. Mecanismos de degradación

A pesar de que se cumplan todas las premisas expuestas en el apartado anterior y tenga lugar la formación de esos óxidos protectores en la superficie de los materiales, la presencia de vapor de agua favorece los siguientes procesos [34]:

- * La reacción en la interfaz óxido/gas debido al transporte rápido de gases, lo que modifica la interfaz e incluso puede producir especies volátiles hidratadas.
- * El transporte de oxígeno a través de los poros que pueda haber en la interfaz metal-óxido, afectando a la microestructura y propiedades de la capa de óxido.
- * Cambios en la concentración de defectos puntuales en la capa de óxido, seguidos de modificaciones en las propiedades de transporte de la capa, que se deben a la posible disolución de hidrógeno en el óxido.

Es por ello que las cinéticas de oxidación son superiores a las observadas en aire seco o en O_2 , aunque la actividad termodinámica del O_2 es la misma [34]. Normalmente, las capas de óxidos que se forman en atmósferas de vapor de agua suelen ser más porosas, ya que su crecimiento está ligado a un aumento de la difusión catiónica y a la consecuente generación de vacantes [87]. En consecuencia, las propiedades mecánicas de la capa de óxido se ven afectadas. Un ejemplo de ello, es la reducción de la plasticidad de esas capas superficiales, afectando a la adhesión y siendo más propensas a la delaminación, al no poder aliviar las tensiones inducidas durante la operación de esos materiales [88].

El efecto de vapor de agua depende en gran medida de la naturaleza de la capa de óxido formada, de la temperatura de exposición y de la presión de vapor de agua. Por ello a lo largo de la historia, se han planteado distintos mecanismos de oxidación en ese medio que se detallan a continuación.

Mecanismo de disociación

Fue propuesto por C.T. Fujii y R.A. Meusner [89] en 1964, al observar la formación de tres capas diferenciadas en diferentes aleaciones de Fe-Cr (0-25% Cr) en una atmósfera de Ar/10% H_2O a 700-1000°C. Tal y como muestra la Figura 1.29: una capa exterior de wustita (FeO), una capa intermedia porosa y una capa interior porosa de FeO junto a una espinela mixta de Fe-Cr ($FeCr_2O_4$).

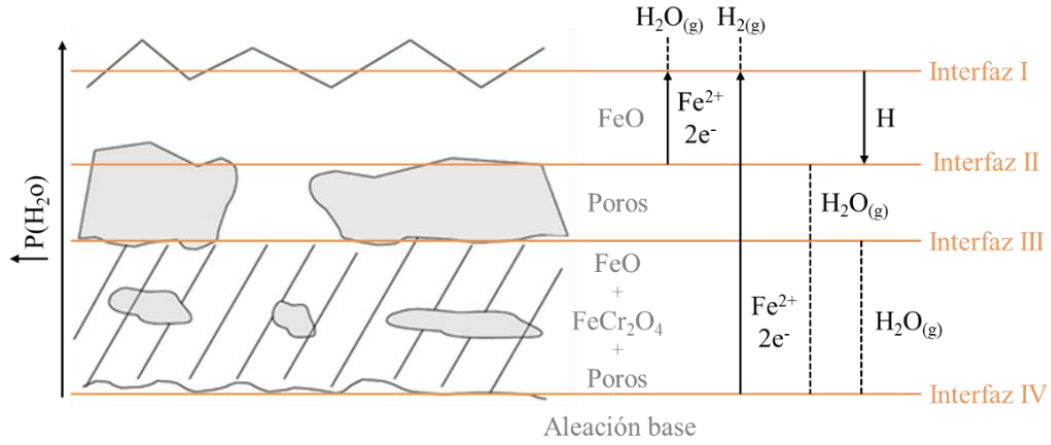
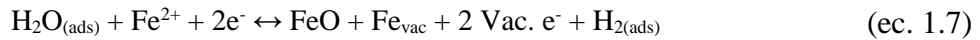
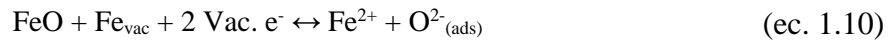


Figura 1.29. Mecanismo de disociación propuesto por C.T. Fujii y R.A. Meusner [89].

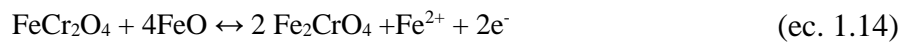
En la **interfaz I** se adsorbe el vapor (ec. 1.6) e interacciona con los iones Fe^{2+} , procedentes de las reacciones que suceden en las interfaces II y IV, formando FeO, vacantes iónicas ($\text{Fe}_{\text{vac.}}$) y electrónicas (Vac. e^-) y la adsorción de H_2 ($\text{H}_{2\text{ ads.}}$) (ec. 1.7). Seguidamente, la mayor parte del H_2 absorbido se desorbe (ec. 1.8) y se disuelve en la capa de óxido ($\text{H}^*_{(\text{ox})}$) (ec. 1.9).



En la **interfaz II**, el FeO se disocia y genera un ion de óxido como especie adsorbida ($\text{O}^{2-}_{(\text{ads})}$) (ec. 1.10). La permeabilidad del H_2 permite a estas especies adsorbidas reaccionar para formar nuevamente vapor de agua (ec. 1.11-1.13).



En la **interfaz III**, las reacciones que tienen lugar son semejantes a las de la interfaz I, pero los óxidos más internos tendrán variaciones composicionales al reaccionar el FeO, con estructura porosa, y el FeCr_2O_4 (ec. 1.14).



Los procesos que ocurren en la **interfaz IV** son complejos y llevan a que dicha interfaz sea muy irregular. La reacción predominante es la generación de iones metálicos y la liberación de electrones. Asimismo, parte del O_2 se desorbe del óxido y difunde en el sustrato. Para mantener el equilibrio, el H_2 también ha de llegar al metal.

Mecanismo de penetración de un gas oxidante

Fue formulado por Ikeda y Nii [90] en 1982 al comparar el comportamiento de diferentes aleaciones de Fe-Cr (5-30% Cr) a 750-900°C en una atmósfera seca de O_2 y en otra húmeda (10% H_2O), durante un máximo de 75 h. En dicho estudio observaron, por un lado, que las aleaciones con un contenido $\leq 15\%$ Cr permitían la penetración de especies gaseosas en la aleación y generaban una capa interna de espinela Fe-Cr en ambas atmósferas. No obstante, aquellas que se oxidaron en presencia de H_2O exhibieron una ganancia de un orden de magnitud superior que las ensayadas en atmósfera seca, dado que en esta última atmósfera las grietas se sellaron por la formación de óxidos, que impidieron que continuara la penetración de los gases oxidantes en la aleación.

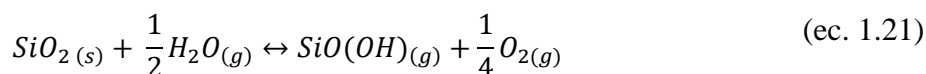
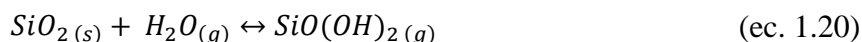
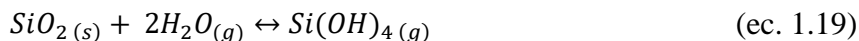
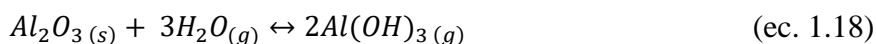
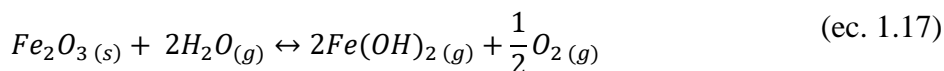
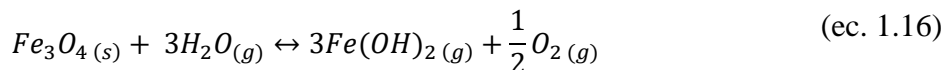
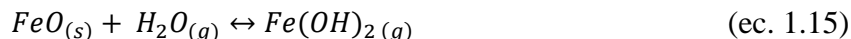
Por otro lado, comprobaron que las aleaciones con un 20-30% Cr tuvieron una ganancia de peso muy inferior al presentar una capa superficial rica en óxido de cromo (Cr_2O_3), pero que no fue suficiente para las aleaciones con un 20% Cr, ya que exhibieron cierto agrietamiento que se tradujo en la formación de una capa interna de espinela Fe-Cr, al permitir la penetración de los gases oxidantes.

Todo ello, les llevó a pensar que para esos casos el mecanismo de disociación no se cumplía y que la presencia de vapor aceleraba el proceso oxidativo al facilitar el agrietamiento de las capas de óxido y, por tanto, favorecía la penetración de las especies gaseosas oxidantes.

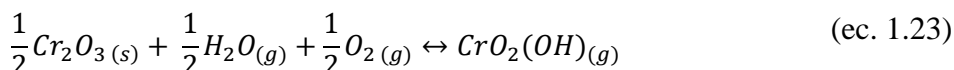
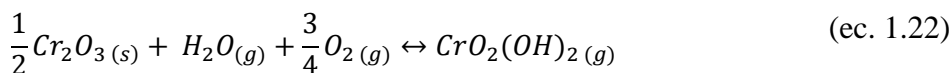
Mecanismo de formación de fases volátiles

Dependiendo de la presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) y de vapor de agua ($p_{H_2O(g)}$), existen elementos metálicos u óxidos que en atmósferas húmedas a alta temperatura forman especies volátiles (hidróxidos y/u oxihidróxidos). Cuando la pérdida del elemento metálico por la formación de esas especies volátiles es superior al aporte de ese elemento causará el fallo de la capa de óxido y la pérdida de sus características protectoras.

Por un lado, hay óxidos metálicos que forman esos compuestos volátiles por reacción directa de hidratación con el vapor de agua (ec. 1.15-1.21):



Por otro lado, hay otros que sufren una oxidación e hidratación simultánea (ec. 1.22-1.23):



De todas las reacciones expuestas [91], las que en un principio no tendrán lugar en las plantas de generación que operen a 650°C son la generación de los compuestos volátiles de aluminio y de Si, ya que sólo se ha reportado su formación a temperaturas superiores o cercanas a los 1300°C. Este no es el caso de los compuestos volátiles de hierro, que se generan debido a la formación de una capa de magnetita (Fe_3O_4) porosa que permite el crecimiento de poros en su interior y que conlleva delaminaciones continuadas (mecanismo *breakaway*) de la capa de óxido, ni de las especies volátiles de Cr cuya formación se ha reportado a presión atmosférica y a temperaturas entre los 300-900°C [91, 92].

*** Formación y volatilización de $Fe(OH)_2$:** dicho mecanismo fue propuesto por Surman y Castle [93] en 1969. Ellos afirmaron que podían existir los siguientes pasos limitantes en dicho mecanismo:

- Difusión en estado sólido de los cationes de hierro desde la interfaz metal/óxido hacia la interfaz óxido/atmósfera (hacia el exterior).

- Difusión en estado sólido de los aniones oxígeno desde la interfaz óxido/atmósfera hacia la interfaz metal/óxido (hacia el interior).
- Difusión en fase vapor del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ desde la interfaz metal/óxido hacia las capas exteriores, que actúan como puntos de nucleación.

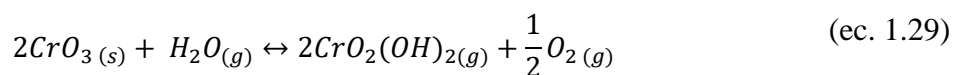
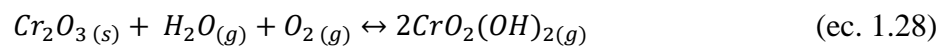
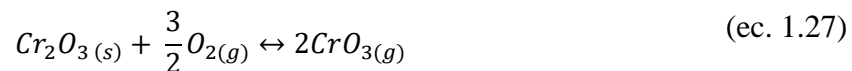
Afirmaron que la relevancia de cada una de esas etapas limitantes puede ser calculada comparando los valores experimentales y teóricos de la constante de la cinética de oxidación, K . Por lo que, respectivamente, las ec. 1.24-1.26 serían las ecuaciones teóricas para su cálculo (si siguen una ley parabólica).

$$K_{(\text{Fe})} = 2.0 \times 10^7 e^{\left(\frac{-55000}{RT}\right)} [\text{g}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}] \quad (\text{ec. 1.24})$$

$$K_{(\text{O}_2)} = 1.2 \times 10^{-7} e^{\left(\frac{-17000}{RT}\right)} [\text{g}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}] \quad (\text{ec. 1.25})$$

$$K_{(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = 4.8 \times 10^4 \bar{v} T^{\frac{1}{2}} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right) e^{\left(\frac{-38900}{RT}\right)} [\text{g}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}] \quad (\text{ec. 1.26})$$

- * **Formación y volatilización de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$:** el primer mecanismo fue planteado por Armanet et al. [94] en 1979, al comparar el efecto que tenían diferentes $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ (0, 0.0007-0.0026 y 0.013 MPa) en aleaciones Ni-20Cr a 800-1200°C. Observaron que la presencia de vapor promueve la volatilización de especies de cromo, de acuerdo a las ec. 1.27-1.29:



Además, elucidaron que dichas volatilizaciones tenían una mayor relevancia en los límites de grano, donde el Cr_2O_3 crece preferentemente. Este fenómeno podría explicar el agrietamiento y la delaminación que sufren estas capas de óxido, siendo más acusado al aumentar la temperatura y los tiempos de ensayo.

Un tiempo después, en 1999-2000, Asteman et al. [95, 96] estudiaron el efecto de diferentes proporciones y flujos de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sobre la capa de Cr_2O_3 formada en la superficie del acero AISI 304L (Fe-18Cr-8Ni) a 600°C. Estos autores confirmaron que la cinética de la oxidación se aceleraba al aumentar la $p_{\text{H}_2\text{O}}$ y la velocidad de flujo del gas.

Asimismo, basándose en otros estudios que afirmaban que la evaporación del Cr_2O_3 por la formación de CrO_3 ocurría a más de 1000°C y con una p_{O_2} elevada [97, 98, 99] y que la especie volátil dominante a temperaturas moderadas en presencia de O_2 y H_2O era el $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (Figura 1.30) [100, 101], concluyeron que esta última era la causante de las pérdidas de peso evidenciadas en su estudio tras las 168 h de oxidación. Al no haber rastro de ningún fenómeno de delaminación y al observar que el óxido superficial y la parte del acero más próxima a este presentaron un empobrecimiento de Cr, que indirectamente reduce la posibilidad de que un óxido protector se forme y sea estable.

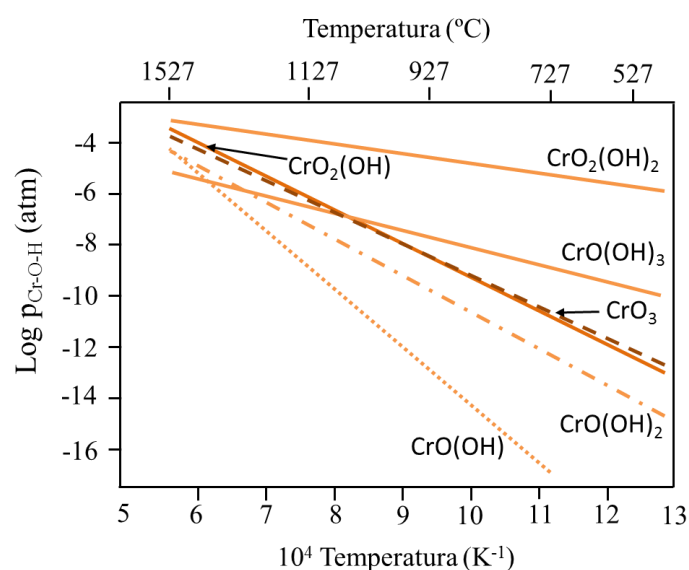


Figura 1.30. Presiones parciales en el equilibrio de las especies volátiles Cr-O-H calculadas termodinámicamente a $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.5$ y $p_{\text{O}_2}=0.5$.

La Figura 1.31 esquematiza el mecanismo que propusieron estos autores para explicar este fenómeno (*mecanismo breakaway*).

- (a) El Cr difunde rápidamente a través de los límites de grano del acero. Sin embargo, el hierro difunde en el Cr_2O_3 igual o más rápido que el Cr en el Cr_2O_3 y que el hierro en el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En consecuencia, el Cr_2O_3 podría perder sus propiedades protectoras y observar un incremento en la velocidad de oxidación al transformarse en la espinela $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ o en algún óxido de hierro. Además, la difusión a través de los límites de grano del acero o del óxido es nueve órdenes de magnitud superior a la difusión en el interior del acero.

- (b) Cuanto mayor sea la velocidad de evaporación del Cr como $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, más rápido tendrá lugar la transformación del Cr_2O_3 en un óxido rico en hierro con carácter no protector. La velocidad de evaporación es proporcional a la concentración y a la velocidad de flujo del H_2O .
- (c) y (d) Las islas de óxidos ricos en hierro formadas en ambientes húmedos nunca cruzan por los límites de grano del acero, por lo que deja el camino libre para que el Cr proveniente del acero siga difundiendo hacia el exterior.

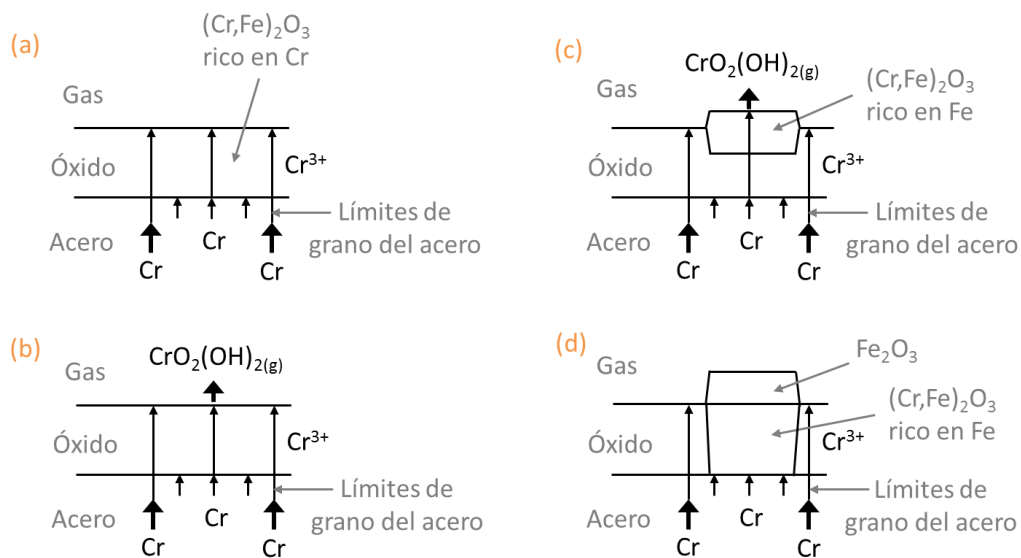


Figura 1.31. Ilustración esquemática del mecanismo breakaway en el AISI 304L inducido por altas velocidades de flujo en una atmósfera húmeda.

Mecanismo de disolución de protones en el óxido

El vapor de agua también es una fuente de hidrógeno, por lo que se puede disolver y difundir en el interior del óxido cuando es expuesto a elevadas temperaturas, generando defectos de hidrógeno en las posiciones intersticiales, normalmente en forma de protones [34].

Se han sugerido tres efectos diferentes sobre las propiedades del óxido [102]:

- * Los protones disueltos en concentraciones lo suficientemente elevadas dentro de la capa de óxido pueden dominar la estructura de los defectos y llegar a cambiar la cantidad de defectos iniciales responsables del crecimiento de la capa.

- * Los protones, incluso en concentraciones minoritarias, pueden favorecer la difusión de oxígeno al formar un hidróxido (OH), ya que dispone de una energía de activación inferior a la del anión oxígeno.
- * El transporte de protones puede proporcionar una corriente de compensación al transporte de aniones de oxígeno y de cationes metálicos durante el crecimiento de la capa de óxido.

Teniendo en cuenta todos esos mecanismos de degradación que pueden sufrir los materiales en presencia de vapor de agua a elevadas temperaturas, a pesar de que se trate de mejorar su resistencia a la oxidación mediante la adición de ciertos aleantes a su composición, a veces requiere de otros sistemas de protección más eficientes.

1.4. Métodos de protección frente a la oxidación en vapor de agua

Existen tres principales métodos de protección frente a la oxidación en presencia de vapor de agua [32, 103]:

- * Modificar el medio: desairear el agua manteniendo un caudal constante de gas inerte que desplace el oxígeno libre del agua líquida y adicionar inhibidores de la corrosión (ej.: aminas orgánicas) en el sistema de condensación del vapor para neutralizar los posibles ácidos que se puedan generar para que no tenga lugar un efecto combinado de oxidación-corrosión.
- * Modificar el diseño o seleccionar adecuadamente la composición química de los materiales: elegir materiales que posean adecuadas propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación. si existen dichos materiales o se quiere optar por materiales de bajo coste para reducir la inversión, tendrán que combinarse con otros métodos de protección adicionales.
- * Aplicar un recubrimiento protector: que actúe como barrera entre el metal base y la atmósfera oxidante al formar una capa superficial pasivante que impida o retarde la difusión de especies iónicas y electrónicas.

De entre todas ellas, la aplicación de recubrimientos protectores es la más común en atmósferas de vapor de agua a alta temperatura, ya que permite aumentar la vida útil de los materiales más económicos con buenas propiedades mecánicas.

1.4.1. Recubrimientos protectores para turbinas de vapor

Para que un recubrimiento aplicado a los componentes de una turbina tenga carácter protector ha de cumplir al menos los siguientes requerimientos [104, 105, 106, 107]:

- * Tener buena adhesión al sustrato a las condiciones de operación, considerando las variaciones de temperatura a las que puedan ser sometidos, ya que estas pueden ocasionar su agrietamiento y su delaminación.
- * Ser resistente a la oxidación del medio. Normalmente esto se consigue mediante la formación de una capa de óxido superficial densa, adherente y homogénea que inhibe la difusión de especies entre la atmósfera y el sustrato. Por tanto, ha de haber presente una cantidad suficiente de los elementos formadores de dicha capa como para que sea estable y compacta.
- * Ser resistente a la erosión causada por las posibles partículas sólidas que pueda transportar el vapor de agua a alta presión o las propias gotas de agua que se puedan condensar en el proceso.
- * Ser relativamente compatible con el sustrato. No debe afectar significativamente a las propiedades mecánicas del sustrato (fluencia, fatiga o agrietamiento térmico).
- * Indirectamente, el método elegido para su deposición no debe afectar al sustrato. Por ejemplo, será necesario conocer la temperatura a la que el sustrato es susceptible de que sus propiedades puedan cambiar para no superarla durante el proceso de aplicación.

Además, industrialmente también se valorará positivamente [107]:

- * La sencillez de la técnica de deposición, así como que esta sea capaz de aplicar el recubrimiento en geometrías complejas.
- * El bajo coste del proceso de deposición y la deposición en serie.

Considerando todas estas premisas, se van a evaluar los diferentes recubrimientos que existen actualmente y que se utilizan a nivel industrial para aplicaciones a elevada temperatura, para valorar cuál de ellos puede ser interesante para su aplicación sobre aceros ferrítico/martensíticos que puedan ser empleados en las turbinas de vapor, gracias a esa protección extra frente a la oxidación.

1.4.2. Recubrimientos para alta temperatura a nivel industrial

Los recubrimientos más empleados comercialmente para aplicaciones a alta temperatura son los difusivos y los superpuestos, o combinaciones de ellos (barreras térmicas) (ver Figura 1.32).

La principal diferencia entre ellos, es que los difusivos son capaces de difundir y/o de reaccionar con la superficie del sustrato para formar una zona intermedia de composición gradual. Sin embargo, los superpuestos no interaccionan químicamente con el sustrato y se componen sólo del material a depositar, presentando una clara interfaz entre el recubrimiento y el sustrato [104, 108].

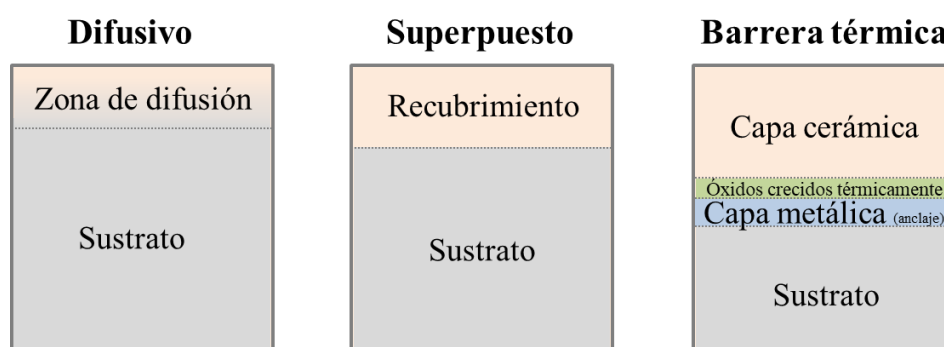


Figura 1.32. Esquema de la estructura de los recubrimientos más empleados a nivel industrial.

Recubrimientos difusivos

Los recubrimientos difusivos han sido aplicados durante más de medio siglo como un método rentable para mejorar la resistencia a la oxidación. La elección del elemento formador del recubrimiento se realiza en función del sustrato y de la aplicación [109], pero el elemento ha de tener cierta solubilidad en el sustrato para que se pueda dar la difusión. Los elementos más usuales son los mismos que se añaden como aleantes a las aleaciones para la formación de óxidos superficiales protectores, es decir, aluminio (aluminizado), silicio (siliconizado) y cromo (cromado) [110]. También se pueden producir recubrimientos combinando la acción de varios de esos elementos o con la adición de otros como Pt, Pd, Y, Hf o Zr [109].

Este tipo de recubrimientos, de espesores de 50-100 μm , se aplica usualmente a componentes de turbinas de gas, que emplean aleaciones base níquel (Ni) o cobalto (Co) debido a las elevadas temperaturas alcanzadas ($T > 1100^\circ\text{C}$). Sobre todo se emplean los aluminizados, que en función de la temperatura del proceso, se obtienen los recubrimientos con dos estructuras diferentes, como muestra la Figura 1.33.

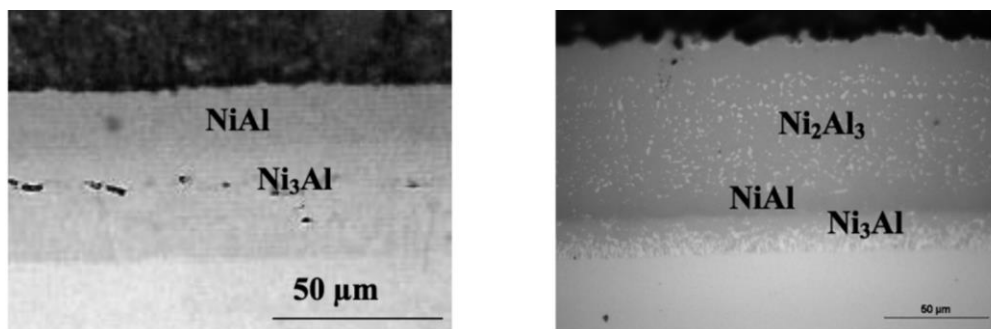


Figura 1.33. Estructura tras el aluminizado por pack cementation sobre una aleación base Ni a 1000°C (izquierda) y a 700°C (derecha), tras un tratamiento térmico final común a 1100°C para favorecer la formación del NiAl [110].

Si la deposición tiene lugar a $<900^{\circ}\text{C}$, el Ni difunde hacia el exterior y se forman dos fases intermetálicas: Ni_3Al en la parte más interna y NiAl en el exterior. En cambio, si se realiza a 700°C , es el aluminio el que difunde hacia el interior y tiene lugar la formación de las dos mismas fases anteriormente mencionadas, pero en la capa más superficial se forma el compuesto Ni_2Al_3 , así como la precipitación de carburos metálicos [110].

Estos recubrimientos se pueden depositar por las siguientes técnicas:

- * **Cementación en reactor cerrado** (más conocido como *pack cementation*): fue el primer método de deposición de este tipo de recubrimientos. El proceso data de 1911 [111], pero no fue hasta mediados de los años 60 cuando se empleó para recubrir componentes de turbina [109]. Actualmente existen normas estandarizadas para su aplicación (ASTM B 874-96 (2018) “*Standard specification for chromium diffusion coating applied by pack cementation process*” o la ASTM B 875-96 (2018) “*Standard specification for aluminum diffusion coating applied by pack cementation process*”) [112].

El proceso consiste en introducir el sustrato, previamente lavado y seco, en el interior de un reactor cerámico, que contiene una mezcla en polvo de tres componentes: (1) aleación base de los elementos formadores del recubrimiento (normalmente aluminio, Cr o Si), (2) un activador de sal de haluro (por ejemplo: NH_4Cl , NH_4F , NaCl o CrF_2) y (3) un relleno inerte como Al_2O_3 . Seguidamente se somete a un calentamiento a $600\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ durante 2-24 h [113, 114] en atmósfera inerte (usualmente Ar o H_2/Ar), para que tenga lugar la formación de halogenuros de los elementos formadores en fase gaseosa (ver Figura 1.34).

Esos compuestos se disocian al entrar en contacto con la superficie del sustrato y los elementos formadores del recubrimiento se depositan con un espesor dependiente del tiempo y de la temperatura del proceso. Finalmente, sucede la difusión en estado sólido de las especies y la formación de los compuestos intermetálicos [110, 113].

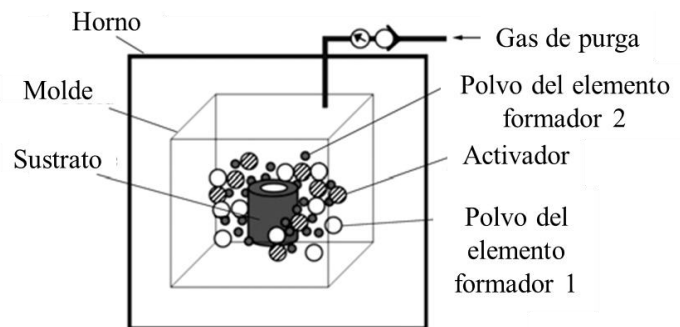


Figura 1.34. Esquema del proceso de pack-cementation [115].

- * **Deposición química de vapor** (*chemical vapor deposition*, CVD): esta técnica alcanzó su plenitud en la década de los años 70, donde se utilizaba para depositar recubrimientos conductores, semiconductores y aislantes en el campo de la microelectrónica [116]. El proceso en sí consiste en depositar un sólido a partir de la reacción química entre una o varias especies gaseosas y la superficie del sustrato, que se encuentra a elevada temperatura ($T > 1000^{\circ}\text{C}$). Esta reacción normalmente ha de ser activada cinéticamente, ya que la velocidad de reacción suele ser muy baja [117].

El método empleado para dicha activación es el que distingue cada variante de CVD, que puede dar lugar a recubrimientos con propiedades completamente distintas. La activación usualmente es: (1) térmica, cuando se efectúa por calentamiento directo de los precursores; (2) por plasma, al generarse una descarga eléctrica o un plasma por la acción de dos electrodos en la zona de reacción; o (3) por fotones de elevada energía, que causan la excitación de las moléculas reactivas.

Teniendo en cuenta el fundamento de la técnica, los equipos utilizados para la deposición por CVD estarán conformados por un sistema alimentador y de transporte de las especies gaseosas hasta el interior del reactor, el cual estará dotado del sistema de activación específico.

A su vez, será necesario controlar los parámetros de la reacción, así como eliminar los gases y residuos generados, mediante los sistemas adecuados. La Figura 1.35 muestra un esquema de los componentes mencionados [116].

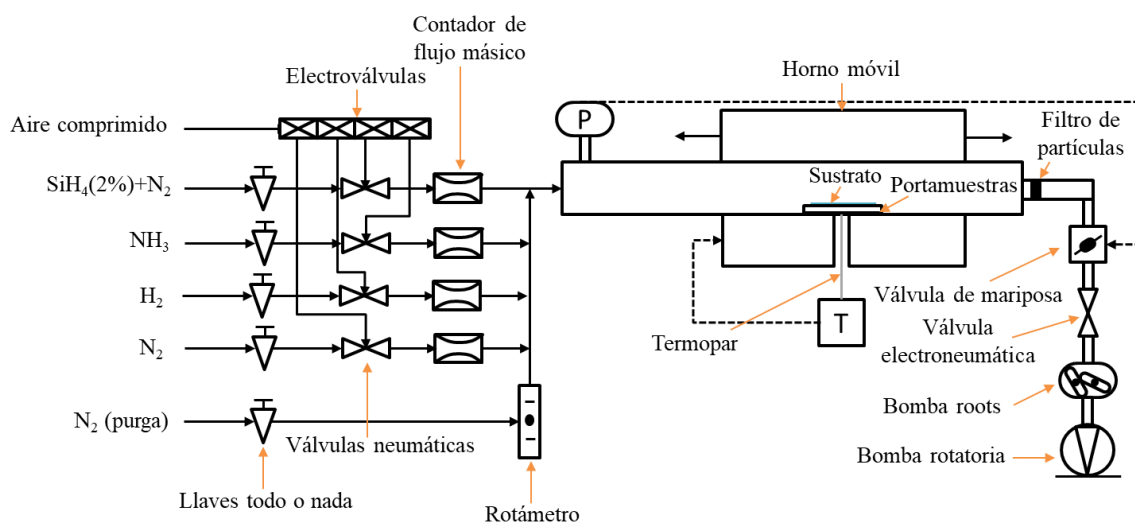


Figura 1.35. Esquema del proceso de CVD para la deposición de Si_3N_4 [116].

Esta técnica de deposición tiene la ventaja de que permite depositar el recubrimiento tanto en la superficie como en los canales de enfriamiento de los álabes de turbina [110], lo que proporciona una protección externa e interna. La Figura 1.36 recoge un ejemplo de un álabe de una turbina de gas que ha sido recubierto mediante la técnica CVD.



Figura 1.36. Álabe de turbina de gas aluminizado por CVD con corte para observar los canales de refrigeración [118].

- * **Pintado de suspensiones de los elementos formadores en polvo (*slurries*)** en un aglutinante (mezcla de fosfato ácido): se pueden aplicar como cualquier pintura (brocha o pistola), pero requieren de un posterior tratamiento térmico a elevadas temperaturas, para que por difusión de los elementos del recubrimiento hacia el sustrato y/o viceversa se genere el recubrimiento [110].

De todos los recubrimientos difusivos, los aluminuros son los más empleados comercialmente, debido a su bajo coste y a la sencillez en el proceso de deposición [110]. Desafortunadamente estos recubrimientos tienen pérdidas de ductilidad a temperaturas inferiores a 750°C, por lo que presentan problemas de fatiga térmica que causan su agrietamiento [119], que viene dado por la fragilidad de los aluminuros de níquel, hierro o cobalto [110]. Además, son completamente dependientes de la composición química del sustrato, ya que sus elementos también componen el recubrimiento.

Recubrimientos superpuestos

Los recubrimientos superpuestos (*overlay*, en inglés) son la segunda generación de recubrimientos, que surgió para mejorar las limitaciones encontradas con los recubrimientos difusivos [120, 121].

Los primeros fueron los **recubrimientos metálicos MCrAlY** (M=Fe, Ni, Co o sus combinaciones), que aparecieron en 1964 para aplicaciones nucleares [122]. Su composición suele ser (% en peso) 20-40% de Cr, 5-20% de aluminio y de 0.5-1% de itrio [110], para mejorar la adherencia y evitar la delaminación de la capa de Al₂O₃ superficial [119].

El recubrimiento más empleado para las aplicaciones que requieren de buen comportamiento frente a la oxidación y elevada ductilidad es el NiCoCrAlY [123]. Su estructura consiste en una dispersión fina de aluminuros de Ni y/o Co en una matriz rica en Ni, Co y Cr (Figura 1.37) [110].

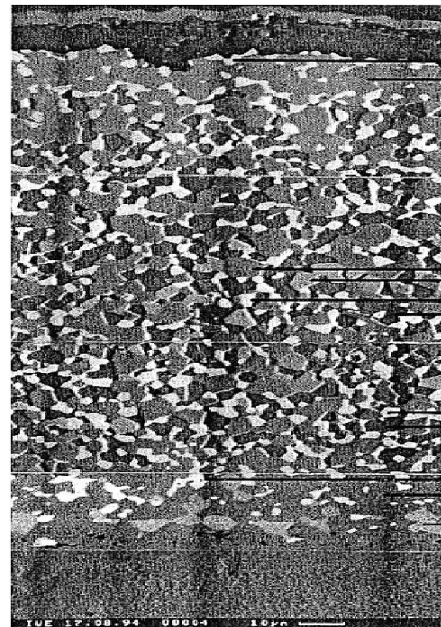


Figura 1.37. Microestructura del recubrimiento superpuesto NiCrAlY depositado por proyección térmica por plasma [103].

Este tipo de recubrimientos se puede depositar por muchas técnicas de deposición, pero las dos más relevantes son [121]:

- * **Proyección térmica por plasma:** surgió en Alemania en los años 20, pero no fue hasta finales de los años 50 cuando comenzó a ser ampliamente utilizada [124].

Esta técnica se basa en calentar y semi-fundir polvos o alambres del material a depositar por la acción de un plasma, que consiste en una mezcla de átomos neutros, cationes y electrones libres. Dicho plasma es generado en el interior de la pistola, que posee un cátodo (ej.: wolframio) y un ánodo (ej.: cobre), por donde fluye una corriente de gas inerte (generalmente Ar o N₂, mezclado con H₂). Al aplicar una corriente se genera un arco eléctrico de alta intensidad que disocia las moléculas de la corriente de gas ionizándolas y da lugar al plasma, que se expande hacia el exterior creando un haz en la boquilla de la pistola [116, 125]. La temperatura del plasma puede superar los 15000°C, lo que permite aplicar cualquier tipo de material. Las partículas de polvo inyectadas, que darán lugar al recubrimiento, se aceleran y se funden en el haz del plasma y son entonces proyectadas hacia el sustrato a altas velocidades, pudiendo sobrepasar los 750 m/s [126]. Al chochar contra ella, las partículas se compactan antes de solidificarse [110] (ver Figura 1.38), pero suelen ser recubrimientos bastante porosos. Por ello, las variantes que se utilizan son la de presión reducida o la de oxi-combustible de alta velocidad, de tal manera que se reduce la porosidad y se evita la oxidación de las partículas durante el proceso [119, 121].

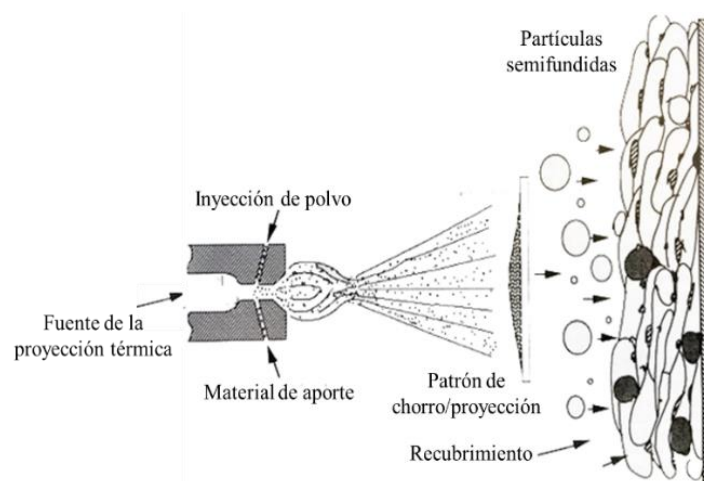


Figura 1.38. Esquema del proceso de proyección térmica por plasma [127].

- * **Deposición física de vapor** (*physical vapor deposition*, PVD), concretamente la variante que emplea un **haz de electrones** (*electron beam*-PVD, EB-PVD) de alta energía para evaporar el material sólido a depositar, que es posteriormente condensado sobre la superficie del sustrato (ver Figura 1.39).

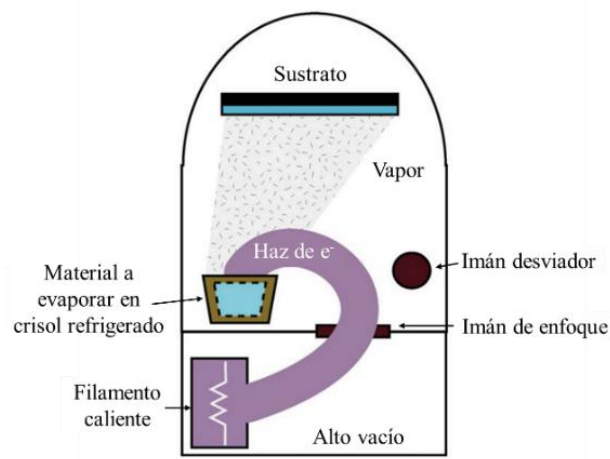


Figura 1.39. Esquema del proceso de EB-PVD [128].

El haz de electrones se genera a partir de un cañón de electrones, que está compuesto por un filamento normalmente de wolframio (cátodo), que emite termoiónicamente los electrones. Esos electrones son acelerados hacia el ánodo, que generalmente se trata del mismo crisol que contiene al sustrato, al aplicar un potencial elevado. Habitualmente, se incorpora un campo magnético para optimizar la trayectoria de los electrones y dirigirlos hacia la superficie del sustrato de una forma controlada [125].

Esta variante es una de las más empleadas a nivel industrial, ya que permite focalizar el haz de electrones sobre una zona muy pequeña del material a evaporar, obteniendo una alta densidad de potencia en la evaporación, lo que permite controlar la velocidad de evaporación y depositar materiales con elevado punto de fusión [116]. El crisol que acoge el sustrato ha de estar refrigerado para evitar posibles contaminaciones. Además, para evitar la oxidación durante la deposición y facilitar el tránsito de las especies evaporadas hasta el sustrato, se realiza en una atmósfera de alto vacío [129].

A diferencia de la proyección por plasma, la composición del recubrimiento no tiene que ser la misma que la del material de partida, dado que los elementos químicos que lo componen no tienen por qué tener la misma velocidad de evaporación.

Estos recubrimientos metálicos tienen una enorme versatilidad en su composición y en las dimensiones del espesor depositado, así como un mayor punto de fusión y una resistencia a la oxidación y una ductilidad superiores a las de los recubrimientos difusivos, por lo que pueden llegar a trabajar adecuadamente hasta 1290°C [119].

A pesar de todas las ventajas que poseen, presentan baja resistencia al desgaste a elevadas temperaturas [130] y tienen un mecanismo de fallo asociado al agotamiento de aluminio y Cr, necesarios para la formación de los óxidos protectores [119]. Por ello el espesor de estos recubrimiento suele ser $>100\text{ }\mu\text{m}$ [121].

Otros recubrimientos superpuestos ampliamente empleados por la industria son los **recubrimientos cerámicos**, ya que permiten combinar las buenas propiedades mecánicas del sustrato (metal) con el carácter químicamente inerte de los materiales cerámicos [131].

Los materiales cerámicos se caracterizan por ser aislantes térmicos y ser más resistentes que los metales y los polímeros a las altas temperaturas y a los ambientes agresivos. Además, mecánicamente son compuestos duros y ligeros, con una elevada resistencia al desgaste o a la abrasión, pero debido a su porosidad y al mayor carácter iónico del enlace son materiales frágiles. Por lo que son altamente sensibles al choque térmico cuando tiene lugar un cambio brusco en la temperatura, lo que provoca su agrietamiento y fractura [132].

Los recubrimientos cerámicos se dividen en dos grandes categorías [131, 133]:

- * **Oxídicos** (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 , etc.): el más utilizado es la alúmina, ya que al tener diferentes polimorfos (volver a consultar Figura 1.22) con distintas propiedades sus aplicaciones industriales son muy dispares [134]. Se utilizó como recubrimiento en 1979 y fue depositado por CVD [135], aunque posteriormente se aplicaron también por PVD. Seguido en popularidad se encuentra la cromia, pero no se emplea en aplicaciones mecánicas que requieran resistencia al desgaste, debido a su baja tenacidad en comparación con los nitruros [136, 137].

Sin embargo, los óxidos generalmente son frágiles, por lo que la aplicación de una sola capa de dicho óxido no es atractivo a nivel industrial. Por el contrario, en caso de fallo si se dispone de más de una capa la autoreparación o el

autosellado sí son posibles [138], por esto se suelen emplear con estructuras multicapa con otros materiales duros [139].

- * **No oxídicos:** conformados por nitruros, carburos y boruros (MN, MC y MB, donde M=Ti, Al, Si...). Generalmente, a este grupo se le designa como recubrimientos duros, por su alta dureza. Son aplicados en herramientas de corte y conformado para mejorar su resistencia al desgaste por abrasión, a las altas temperaturas causadas por la fricción y a la oxidación en medios acuosos, principalmente alcalinos y neutros [140]. Además, también poseen una razonable estabilidad térmica [141].

Normalmente, para esta aplicación suelen tener espesores de 1-15 μm y sus dimensiones físicas no suelen verse significativamente alteradas durante su vida en servicio [142].

El primer sistema que comenzó a estudiarse fue el TiC en los años 30, pero no se depositó sobre aceros hasta los años 50 y no se comercializó en herramientas hasta los años 70. Las maquinarias no pudieron trabajar en sus completas capacidades hasta la introducción del TiN y del Ti(CN) mediante CVD. En los años 80, estos recubrimientos comenzaron a depositarse también por PVD [143].

Barreras térmicas

A raíz de los recubrimientos superpuestos surgieron las conocidas barreras térmicas (*thermal barrier coating*, TBC), que se emplean principalmente para recubrir componentes de las turbinas de gas [144], al igual que los recubrimientos difusivos. A diferencia de los anteriormente explicados, su función es reducir la temperatura del metal, permitiendo así que las temperaturas de trabajo de las turbinas de gas puedan alcanzar 1400°C [110].

Estos recubrimientos se componen de tres capas: internamente, una capa de anclaje metálica (MCrAlY), seguido de una capa de óxido crecido térmicamente (*thermal grown oxide*, TGO; comúnmente Al_2O_3) y, finalmente, una capa superficial de un recubrimiento cerámico (típicamente, ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3) de gran espesor [144] (200-300 μm) para reducir la temperatura que le llega al sustrato hasta en 180°C [110, 145]. Su estructura transversal genérica se muestra en la Figura 1.40.

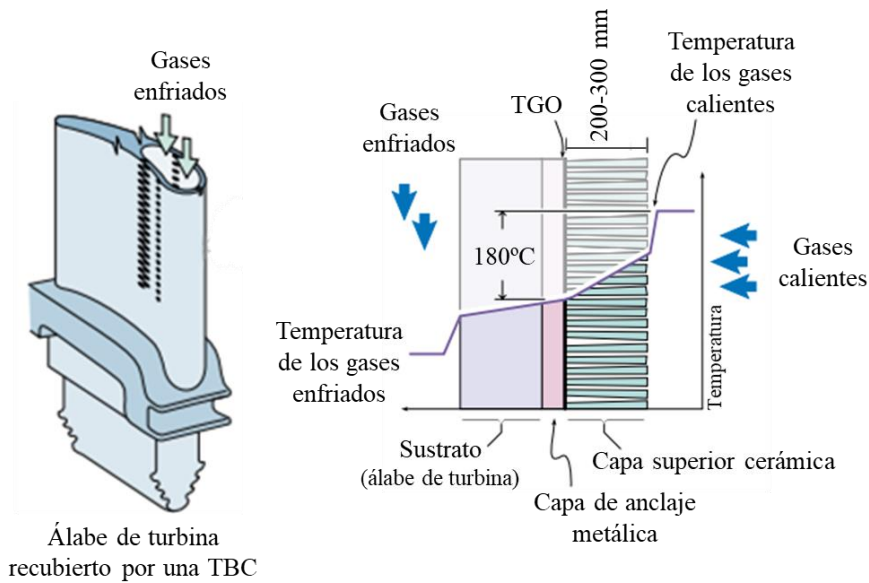


Figura 1.40. Esquema de la sección transversal de una TBC en una turbina de gas [144].

Las TBCs se pueden depositar por diferentes métodos de deposición, pero los dos más convencionales son la proyección térmica por plasma y la EB-PVD, generando en cada caso microestructuras completamente distintas (Figura 1.41).

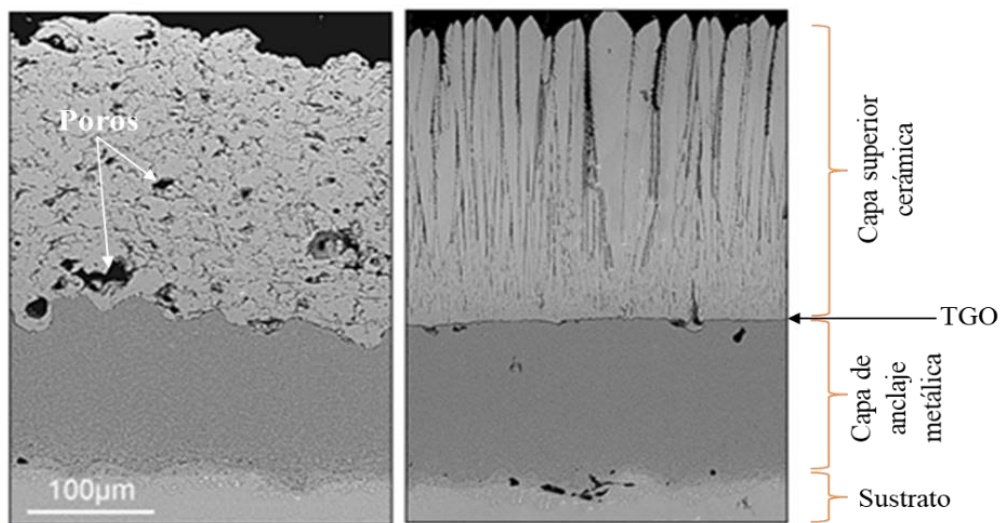


Figura 1.41. Microestructura de una TBC depositada por proyección térmica por plasma (izquierda) y por EB-PVD (derecha) [46].

En el caso de la proyección térmica, técnica más económica, la microestructura es granular, rugosa y con presencia de láminas horizontales con poros y grietas que se orientan perpendiculares al flujo de calor, causantes de una baja conductividad térmica ($1.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) y de una pobre resistencia al choque térmico [146].

Por otro lado, si se utiliza la EB-PVD, la microestructura será columnar, lo que les conferirá de una mayor resistencia choque térmico, y la interfaz capa superior cerámica-TGO será menos abrupta, dando lugar a una unión más fuerte a causa de la interacción química [46].

El fallo principal de estos recubrimientos tiene lugar en torno a la TGO debido a las tensiones generadas por su crecimiento, que se da en la zona de la capa superior cerámica adyacente a la TGO para los recubrimientos depositados por proyección térmica por plasma y en la intercara TGO-Capa de anclaje para los aplicados por EB-PVD, como se ve en la Figura 1.42 [110].

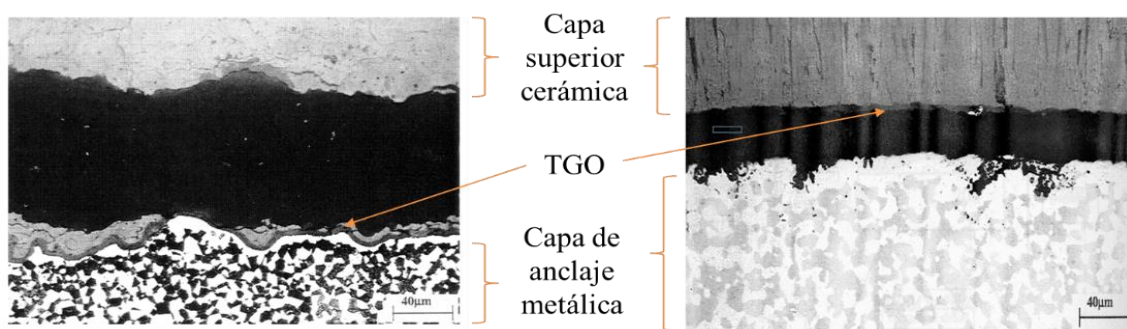


Figura 1.42. Típico fallo en una TBC depositada por proyección térmica por plasma (izquierda) y por EB-PVD (derecha) [110].

A pesar de ello, las TBCs depositadas por EB-PVD tienen una mayor durabilidad y fiabilidad, que los aplicados por proyección térmica por plasma, debido al mayor control de los parámetros de deposición. También presentan una menor rugosidad, que se traduce en mejoras en la eficiencia de la turbina y en la resistencia a la erosión por impacto de partículas. No obstante, es un proceso con un mayor coste que la proyección térmica [110].

Teniendo en cuenta estos recubrimientos descritos, ampliamente utilizados por la industria, y a modo de resumen, la Tabla 1.3 recoge las características principales de cada uno de ellos, es decir, composición y espesores usuales, así como ventajas e inconvenientes de su aplicación.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y FUNDAMENTO TEÓRICO

Tabla 1.3. Resumen de los recubrimientos más comunes en la industria a alta temperatura [108, 121]

	Tipos y espesores	Ventajas	Desventajas
Difusivos	Al (aluminizado), Si (siliconizado), Cr (cromado) y combinaciones + Pt, Pd, Y, Hf o Zr 100-50 μm	-Buena adhesión al sustrato. -Aplicación sencilla. -Aplicación en componentes de geometrías complejas. -Bajo coste.	-Los elementos que se depositen han de tener una cierta solubilidad en el sustrato para que difundan. -Control complejo del espesor. -Composición muy dependiente del sustrato. -El tratamiento térmico o la formación de intermetálicos puede modificar las propiedades del sustrato. -Fatiga térmica por pérdida de ductilidad ($T < 750^\circ\text{C}$); causa agrietamiento.
Superpuestos	Metálicos MCrAlY (M=Fe, Ni, Co y combinaciones) >100 μm	-Apenas afecta a las propiedades del sustrato. -Flexibilidad de composiciones y de espesores. -Mayor punto de fusión, mejor resistencia a la oxidación ($T < 1290^\circ\text{C}$), ductilidad más elevada y menor porosidad que los recubrimientos difusivos.	-Fallo por agotamiento de elementos formadores de óxidos protectores (Al y Cr), por ello son necesarios espesores muy gruesos. -Baja resistencia al desgaste a elevadas temperaturas. -Si se deposita por EB-PVD el coste se incrementa en cierta medida.
	Cerámicos oxídicos (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 , etc.)	-Apenas afecta a las propiedades del sustrato. -Aislantes térmicos. -Mayor resistencia a las altas temperaturas y a los ambientes agresivos que los recubrimientos metálicos. -Duros y ligeros.	-Sensibles al choque térmico, por su fragilidad dada por su porosidad, lo que se traduce en su agrietamiento y fractura. -Industrialmente no se aplican como una capa única, sino que requieren de la combinación de otros materiales duros.
	Cerámicos no oxídicos MN, MC y MB (M=Ti, Al, Cr, Si y combinaciones) <15 μm	-Ídem que los recubrimientos cerámicos-óxidos. -Resistencia al desgaste por abrasión. -Resistencia a la oxidación a alta temperatura por fricción. -Razonable estabilidad térmica. -No suelen variar las dimensiones físicas del sustrato (herramientas de corte).	-Sensibles al choque térmico, por su fragilidad dada por su porosidad, lo que se traduce en su agrietamiento y fractura.
Barreras térmicas	Capa de anclaje metálica (MCrAlY) +TGO (Al_2O_3) +Capa superficial cerámica (ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 , MgO o CaO) 3 mm-300 μm	-Baja conductividad térmica y espesores >300 μm para reducir en un máximo de 180°C la temperatura del sustrato.	-Microestructura altamente dependiente de la técnica de deposición: •Proyección térmica por plasma: granular, rugosa y láminas horizontales con poros y grietas → Pobre resistencia al choque térmico. •EB-PVD: columnar e interfaz capa superior cerámica-TGO menos abrupta → Mayor resistencia al choque térmico y unión más fuerte de esa interfaz. -Fallo en las proximidades de la TGO, debido a su crecimiento, que conlleva un incremento de las tensiones.

Los recubrimientos superpuestos parecen ser los más adecuados para su aplicación sobre aceros ferrítico-martensíticos que vayan a ser empleados en atmósferas de vapor de agua a alta temperatura. A diferencia de los recubrimientos difusivos, no interaccionan químicamente con el sustrato, es decir, no modifican sus propiedades mecánicas. Además, disponen de una mayor versatilidad de composiciones, así como de una porosidad inferior respecto a los recubrimientos difusivos, y no reducen tanto la conductividad térmica del sustrato como las barreras térmicas.

Los recubrimientos metálicos MCrAlY, aunque con buenas propiedades de resistencia a la oxidación a alta temperatura ($T < 1290^{\circ}\text{C}$), presentan baja resistencia al desgaste a elevadas temperaturas y terminan fallando por agotamiento de los elementos formadores de los óxidos protectores. En contraposición, los recubrimientos cerámicos poseen mejor resistencia a las elevadas temperaturas y a los ambientes agresivos, así como buenas propiedades tribológicas. Además, los espesores de estos recubrimientos cerámicos son muy inferiores en comparación con los metálicos, por lo que no se han de modificar las dimensiones de diseño de los componentes de la planta. Es por todo ello, que parecen ser la opción más completa para su aplicación en turbinas de vapor.

Entre los dos tipos de recubrimientos cerámicos, los no oxídicos o recubrimientos duros podrían ser mejores candidatos para resistir las condiciones de operación de las turbinas de vapor de las futuras centrales de generación eléctrica que los óxidos. Esto se debe a que los recubrimientos duros poseen las mismas ventajas que los cerámicos oxídicos, pero además también tienen buenas características tribológicas. Estas últimas pueden ser positivas respecto al choque de partículas o de gotas de agua que puedan erosionar o desgastar la superficie de los componentes más críticos de la turbina como son los álabes.

1.5. Recubrimientos duros

Como se ha comentado, hoy en día los recubrimientos duros juegan un papel importante en aplicaciones que requieran resistencia al desgaste por abrasión o por erosión y buena protección frente a la difusión a elevadas temperaturas, y es por ello que son comúnmente aplicados sobre herramientas de corte y conformado [147].

Las tres familias de compuestos que conforman este gran grupo de recubrimientos cerámicos no oxídicos son los nitruros, los carburos y los boruros. Dentro de cada uno de

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y FUNDAMENTO TEÓRICO

ellos, existen variantes que se catalogan en función de las características de los enlaces químicos que se crean entre el metal, M, y el N, C o B (ver Tabla 1.4). A su vez, también se expondrán los principales compuestos de relevancia en el mercado.

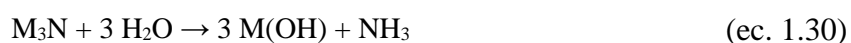
Tabla 1.4. Tabla periódica con los principales elementos metálicos y no metálicos que conforman los recubrimientos duros.

1												Bloque p						
H	2												13	14	15	16	17	18
Li	Be	Bloque d										B						
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru											
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os											
Salinos		Metales de transición										Covalentes						

Nitruros

Los nitruros metálicos (MN) son generalmente duros y presentan elevados puntos de fusión y buenas propiedades tribológicas. Normalmente, reducen el coeficiente de fricción de los aceros y mejoran su resistencia al desgaste. Las propiedades finales vienen dadas por el metal que forme el nitruro, por lo que se distinguen tres subcategorías [148]:

- * **Nitruros salinos:** formados por metales de los grupos 1 y 2 y con el aluminio. Debido a su fuerte carácter iónico en presencia de agua se hidrolizan y generan amoníaco (ec. 1.30) [149], o bien tienden a formar hidróxidos volátiles [150].



- * **Nitruros de metales de transición:** constituidos por los metales del bloque d: Habitualmente son sólidos inertes, con elevada dureza y alto punto de fusión, de aspecto y conductividad metálica [149]. El TiN fue el primer recubrimiento que se depositó por CVD sobre herramientas de corte de manera comercial [147], dado su bajo coeficiente de fricción [151]. Aunque la técnica de CVD fue sustituida por la PVD en los años 80 [147]. Posteriormente, surgieron infinidad de variantes del TiN y actualmente son unos de los recubrimientos más empleados para aplicaciones tribológicas a alta temperatura.
- * **Nitruros covalentes:** conformados con elementos del bloque p, teniendo en cuenta su similar electronegatividad. El más conocido es el BN por su gran

dureza, sólo superada por el diamante, así como por su estabilidad química, su elevado punto de fusión y su estructura, ya que es semejante a la del grafito [149]. La obtención de recubrimientos de BN cristalinos es altamente compleja, pero la técnica de CVD permite obtener BN amorfo (a-BN) [125].

Por otro lado, también se encuentra el Si_3N_4 que posee una elevada resistencia a la fluencia a altas temperaturas, bajo coeficiente de dilatación térmica y una elevada conductividad térmica, lo que le confiere buena resistencia al choque térmico. Por todo esto se emplea comúnmente en aplicaciones a alta temperatura (ej.: turbinas de gas) [151].

Carburos

Los carburos metálicos (MC) tienen semejantes propiedades a los nitruros, pero poseen mayores valores de dureza y al igual que ellos, también se subdividen en [148]:

- * **Carburos salinos:** formados por metales de los grupos 1 y 2 y con el aluminio. El enlace M-C tiene un carácter polar importante, aunque no siempre es puramente iónico [148]. Por lo que también son propensos a hidrolizarse o a formar hidróxidos volátiles como los nitruros salinos.
- * **Carburos de metales de transición:** constituidos por metales del bloque d, que a su vez se dividen en dos subcategorías:
 - **Carburos intersticiales:** compuestos por los metales de los grupos 4-6, exceptuando al Cr. Poseen estructuras cristalinas derivadas de estructuras hexagonales o cúbicas compactas donde los átomos metálicos se posicionan en todos (MC) o en la mitad (MC_2) de los huecos octaédricos. A diferencia de los carburos salinos, estos son químicamente inertes y no reaccionan con el agua [148].

Después del TiN, el TiC es el sistema de recubrimientos más estudiado [147]. De hecho, el TiC depositado por CVD dominó el mercado hasta los años 70. Esa técnica requería de una elevada cantidad de C para su formación, por lo que durante la deposición tenía lugar la decarburización del sustrato y la formación de la fase η frágil en las cercanías del sustrato. Por ese motivo, se probó a emplear métodos PVD, aunque obligaba a utilizar hidrocarburos como precursores y eso resultaba en la

incorporación de hidrógeno en el recubrimiento. Fue por esto que terminaron siendo sustituidos por los nitruros o carbonitruros como el $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ [152].

- **Carburos no intersticiales:** formados por la combinación del C con metales con radios inferiores a 1.35 Å (Cr, Mn, Fe, Co o Ni). Las estructuras cristalinas son más complejas y se dan estequiometrias múltiples. Son más reactivos que los carburos intersticiales [148].

- * **Carburos covalentes:** son los conformados por los metaloides silicio y boro, debido a sus enlaces covalentes son sólidos de alta dureza [148]. El SiC es el tercer material más duro, después del diamante y del BN. Es un semiconductor con una amplia banda prohibida (*gap*) y posee buena estabilidad a alta temperatura, impermeabilidad al ataque químico o una adecuada biocompatibilidad. Es por eso que es ampliamente empleado en aplicaciones electrónicas y biomédicas [153].

Boruros

A diferencia de los nitruros y carburos, los boruros metálicos (MB) tienen una mayor contribución de enlaces B-B covalentes, por lo que de los tres compuestos estos son los que mayor dureza, módulo de elasticidad y punto de fusión poseen. A pesar de ello, sus aplicaciones industriales son muy limitadas [154]. Por ejemplo, el TiB_2 y el FeB no son empleados en aplicaciones tribológicas por sus problemas de adhesión al sustrato metálico o por sus elevados coeficientes de fricción, que pueden llegar a triplicar el valor de los correspondientes nitruros y carburos [147]. Así, desde los años 90, la aplicación principal de los boruros es como recubrimientos decorativos, debido a la gran diversidad de coloraciones que pueden exhibir los hexaboruros MB_6 o dodecaboruros MB_{12} de tierras raras ($\text{M}=\text{La}$, Sm o Ce) en comparación con los recubrimientos basados en nitruros o carburos, que se limitaban a amarillo oro y tonalidades grises o negras [155].

A la vista de las limitaciones indicadas sobre los boruros y acerca de la compleja deposición de carburos, la opción que se impone para proteger los componentes de las turbinas de vapor de la futura generación de centrales termoeléctricas parece ser la deposición de nitruros de metales de transición o covalentes.

1.6. Deposición de recubrimientos base nitruro

Tal y como se ha mencionado con anterioridad, este tipo de recubrimientos se depositan principalmente por tecnología de deposición en fase vapor, ya sea CVD o PVD. En ambos casos los materiales a depositar en estado de vapor son condensados sobre la superficie del sustrato. La diferencia entre ellas radica en la procedencia del vapor (sólida, líquida o gaseosa) y/o en el método empleado para producirlo (reacción química, calentamiento, bombardeo de partículas energéticas, etc.) [125].

La técnica de CVD conlleva la reacción química entre una mezcla de gases y la superficie calentada del sustrato, provocando así la descomposición química de algunas especies del gas, dando lugar a la formación de la capa sólida del recubrimiento. Sin embargo, la técnica de PVD parte de un material sólido (cátodo), que contiene los elementos que compondrán el recubrimiento, que es vaporizado y posteriormente condensado sobre la superficie del sustrato a una velocidad controlada [156, 157].

La tecnología de PVD parece haber ido desbancado a la de CVD a lo largo de la historia, debido principalmente a que no modifica la microestructura del sustrato al poder emplear temperaturas de deposición muy inferiores y a que es un método de deposición con una manipulación segura y medioambientalmente limpio. A parte de estas dos ventajas comentadas, la Tabla 1.5 recoge otras ventajas adicionales, pero también las limitaciones que posee la técnica de PVD frente a la CVD.

Tabla 1.5. Resumen de las ventajas y desventajas de la PVD frente a la CVD [108, 121].

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none">-No requieren de temperaturas de deposición tan elevadas (CVD $T > 1000^{\circ}\text{C}$; PVD $T < 500^{\circ}\text{C}$), lo que evita la alteración de la microestructura y de las propiedades del sustrato, por lo que tampoco se precisa realizar tratamientos térmicos posteriores.-No requiere de precursores corrosivos, explosivos o tóxicos como los necesarios en la CVD (ej.: SiH_4, SiCl_4 o TiCl_4), por lo que tampoco genera residuos peligrosos para el medioambiente.-Versatilidad en la composición de los recubrimientos. Pueden depositarse metales, aleaciones, compuestos refractarios o intermetálicos e incluso algunos polímeros.-Menor influencia en la forma y en las dimensiones del sustrato.-Menor mantenimiento de los equipos de deposición.	<ul style="list-style-type: none">-Requiere de equipos más sofisticados que conllevan un coste mayor.-Existen ciertas limitaciones en cuanto a la geometría y dimensiones de los sustratos.-Velocidad de deposición más lenta.-Peor adhesión al sustrato, ya que apenas existe difusión entre el recubrimiento depositado y el sustrato.-Requieren de un sustrato limpio y con pocas imperfecciones superficiales, para que la adhesión sea buena.

Considerando las enormes ventajas que posee la PVD frente a la CVD y teniendo en cuenta que la industria también se ha decantado por su uso, en los próximos apartados se van a explicar las diferentes variantes existentes de PVD que han ido surgiendo a lo largo de los años con el fin de mejorar algunas de las limitaciones indicadas en la Tabla 1.5 y de mejorar las características de los recubrimientos depositados [158].

1.6.1. Técnicas de deposición física de vapor (PVD)

Como muestra el esquema de la Figura 1.43, la tecnología de PVD se divide en dos grandes categorías principales que son la evaporación térmica y la pulverización catódica, de las cuales surgen a su vez distintas variantes, de las cuales algunas también serán explicadas en un mayor grado de detalle a continuación [125, 159].

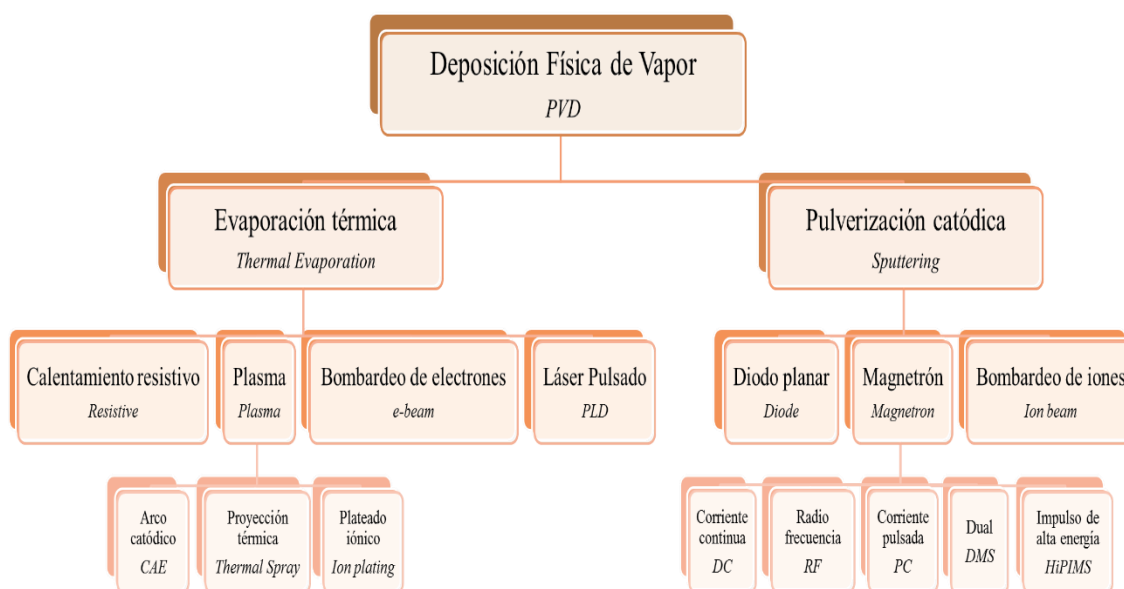


Figura 1.43. Clasificación de las técnicas de deposición física de vapor [125, 159].

- * **Evaporación térmica:** consiste en incrementar la temperatura del material sólido a depositar (cátodo) hasta alcanzar una presión de vapor suficiente como para que una fracción de los átomos o moléculas de la superficie comiencen a evaporarse o sublimarse a una velocidad lo suficientemente alta como para generar un depósito sobre el sustrato (ver Figura 1.44 a). El material puede ser calentado por diferentes fuentes (resistencias, plasma, bombardeo de electrones o láser), que dan lugar a las diferentes variantes que se indican en la Figura 1.43.

Además, se requiere de su realización en una cámara de vacío, cuyo nivel de vacío depende de los requerimientos finales de la pieza a recubrir en cuanto a nivel de impurezas. Es decir, si es necesario obtener una pieza libre de impurezas para evitar los problemas de oxidación a alta temperatura la presión deberá ser de ultra alto vacío (*ultra high vacuum*, UHV), inferior a $1 \cdot 10^{-7}$ Pa ($1 \cdot 10^{-9}$ mbar), pero si la funcionalidad del recubrimiento no es sensible a la contaminación por vapor de agua, entonces con 10^{-2} Pa (10^{-4} mbar) será suficiente [160].

Para este tipo técnica de deposición, las variaciones en el espesor del recubrimiento vienen dadas por la rugosidad superficial del sustrato y por la posición y la orientación de las muestras respecto a la fuente de vapor del interior de la cámara [161].

- * **Pulverización catódica** (*sputtering*, del inglés): consiste en bombardear la superficie sólida del cátodo con partículas energéticas (generalmente iones acelerados de una especie gaseosa) para arrancar sus átomos superficiales y que conformen un plasma, que se depositará sobre el sustrato (ver Figura 1.44 a b) [125, 159].

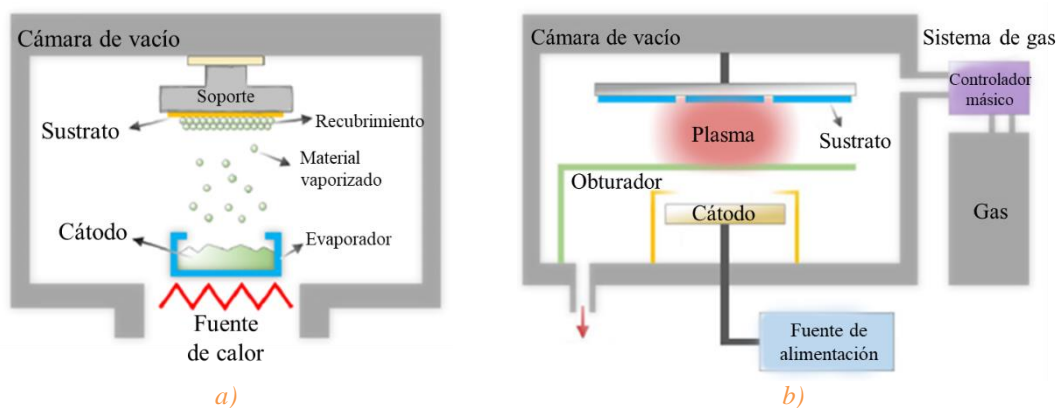


Figura 1.44. Esquema del proceso de a) evaporación térmica y b) pulverización catódica [162].

La evaporación térmica normalmente requiere de energías atómicas inferiores, de mayores valores de vacío, además sus recubrimientos suelen adsorber menos gas y muestran un crecimiento más direccional y con los granos más orientados, pero la adhesión al sustrato es ciertamente peor que en el caso de la deposición por pulverización catódica. Aunque esta última presenta menores tasas de deposición, lo que se traduce en recubrimientos más delgados para el mismo tiempo de deposición [158].

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y FUNDAMENTO TEÓRICO

La Tabla 1.6 recoge una comparativa con alguna de estas características o de muchas otras que influyen en cada una de estas dos categorías principales [125, 116, 160].

Tabla 1.6. Resumen de las ventajas y desventajas de la evaporación térmica y de la pulverización catódica [125, 116, 160].

	Evaporación térmica	Pulverización catódica
Velocidad de deposición	> $\mu\text{m/s}$	< 1 nm/s
Elección del cátodo	Limitado	Casi ilimitado
Pureza	Excelente a UHV	Impurezas procedentes del sistema de deposición
Calentamiento del sustrato	Muy bajo	Podría ser alto
Limpieza in-situ	No, requiere de una fuente de iones	Sí
Control de la estequiometría	Bajo	Sencillo, la estequiometría del recubrimiento será muy semejante a la del cátodo
Reposición del cátodo	Fácil	Caro
Descomposición del cátodo	Alta	Baja
Uniformidad	Difícil	Fácil sobre superficies grandes
Coste	Bajo	Alto
Control del espesor in-situ	Fácil	Difícil
Adhesión	Pobre	Excelente
Efecto sombra	Amplio	Pequeño
Propiedades del recubrimiento	Difícil de controlar, poroso	Controlable con el voltaje aplicado, la presión o la temperatura del sustrato, denso
Poder cubriente	Pobre	Buena, podría ser controlada

Ambas técnicas son ampliamente utilizadas, pero la elección de una u otra depende de las propiedades que se quieran obtener del recubrimiento y de su aplicación. Por ejemplo, la evaporación térmica se emplea cuando se requieren recubrimientos con mayor espesor y cuyo acabado superficial no es muy relevante (más común industrialmente). En contraposición, la pulverización catódica prima cuando los parámetros más importantes son otros como la rugosidad, el tamaño de grano o la estequiometría.

De entre todas sus variantes (ver Figura 1.43), las más empleadas en la deposición de recubrimientos duros basados en nitruros son la evaporación por arco catódico (*cathodic arc evaporation*, **CAE**) y la pulverización catódica asistida por magnetrón (*magnetron sputtering*, **MS**), porque ambas permiten la evaporación de metales con distintos puntos de fusión aunque procedan de un cátodo combinado (Ej.: TiAl) [163]. Y por ello van a ser analizadas más en detalle en los próximos subapartados.

1.6.1.1. Evaporación por arco catódico (CAE)

En la CAE se emplea un arco eléctrico como fuente de calor para la vaporización del material del cátodo. Dicho arco se genera al hacer pasar una alta densidad de corriente de 10^4 - 10^6 A/cm² y un bajo voltaje (15-100 V) entre dos electrodos, cátodo y ánodo, en una atmósfera de UHV [164] y, normalmente, en presencia de un gas inerte (ej.: Ar) con el fin de estabilizar el arco [165]. Las temperaturas a las que tiene lugar la deposición son 200-500°C, con el fin de minimizar el estrés asociado a la expansión térmica [164].

El primer reporte que se tiene de este tipo de técnica data de 1839, aunque realmente no fue hasta 1857 cuando tuvo lugar la primera deposición en vacío (por M. Faraday; la Figura 1.45 muestra el primer dispositivo patentado por T.A. Edison, cuya patente fue solicitada en 1884, pero no fue publicada hasta 1894) [166, 167, 168].

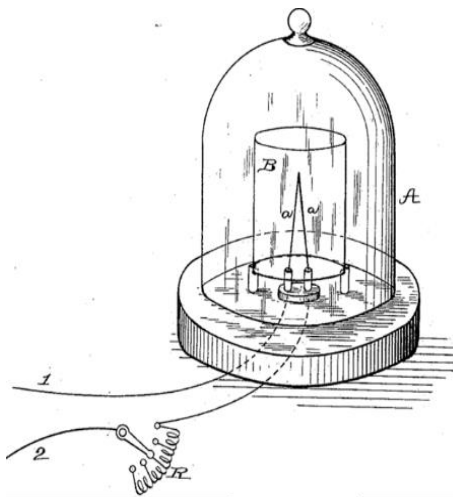


Figura 1.45. Ilustración de la patente de T.A. Edison [168].

Su desarrollo a nivel industrial no tuvo lugar hasta mediados del siglo XX, cuya principal aplicación fue la deposición de recubrimientos duros de TiN a baja temperatura para herramientas de corte y recubrimientos decorativos [169]. Actualmente, sigue siendo una técnica ampliamente empleada debido a su gran versatilidad y bajo coste [165].

La acción del arco eléctrico sobre la superficie del cátodo provoca la vaporización del material en forma de una mezcla de iones y vapor, que genera un plasma con una elevada densidad de iones. Pero al mismo tiempo tiene lugar la formación de partículas de material fundido, dado que parte del material erosionado del cátodo se funde antes de evaporarse y se deposita sobre la superficie del sustrato en forma de “gotas” (de ahí que se denominen *droplets*, en inglés) de diferentes tamaños [125, 170] (ver Figura 1.46).

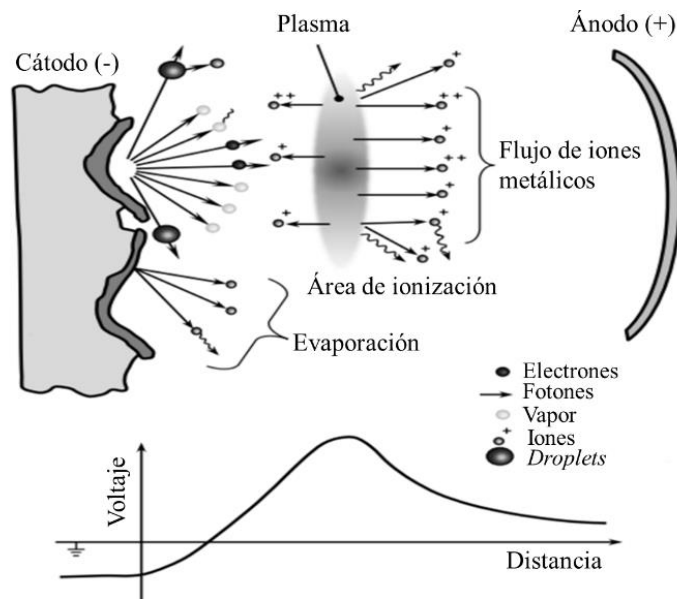


Figura 1.46. Esquema de la formación de droplets y del proceso de ionización [170]

Su formación es la principal desventaja de esta técnica deposición. Su cantidad y distribución es altamente dependiente de los parámetros empleados durante la deposición (temperatura de deposición, presión, corriente del cátodo o voltaje aplicado) y del material o materiales que componen el cátodo (metales con bajo peso atómico y densidad, como Ti, Al, etc.) [170].

La Figura 1.47 muestra la morfología de un recubrimiento de TiN depositado por CAE, donde pueden verse los tres tipos de defectos superficiales más comunes [171]:

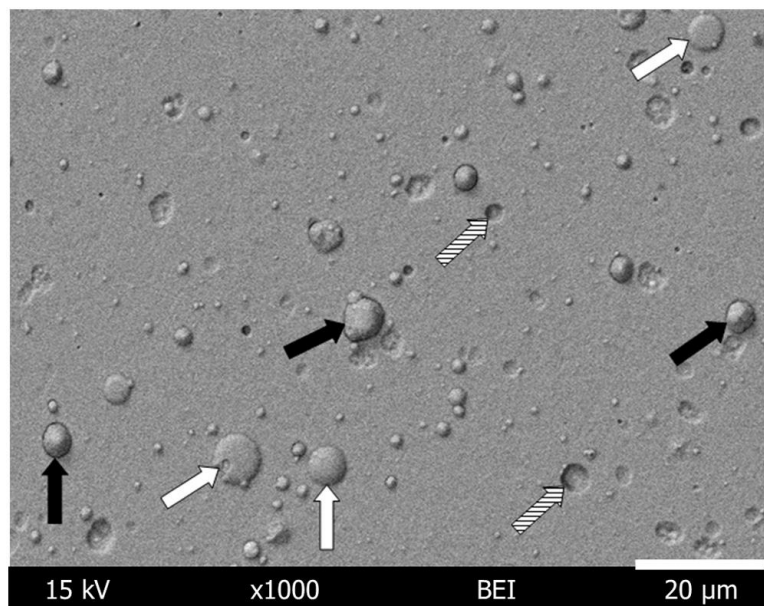


Figura 1.47. Defectos superficiales frecuentes tras la deposición de un recubrimiento por CAE [171].

- * El **tipo I** (señalado con una flecha blanca) son los *droplets* superficiales que se hallan “enterrados” en la superficie.
- * El **tipo II** (señalado con una flecha negra) son *droplets* cónicos rodeados por un agujero circular, porque parte del *droplet* sobresale fuera de la superficie del recubrimiento.
- * El **tipo III** (señalados con flechas rayadas) son las cavidades o poros que quedan después del desprendimiento de los *droplets* cónicos, debido a su débil unión a la superficie del recubrimiento, y su profundidad depende de cuando tuvo lugar la formación del *droplet* durante el proceso de deposición.

Estos defectos pueden comprometer la estabilidad del recubrimiento frente a la oxidación, ya que pueden ser puntos de sombra durante la deposición y/o pueden actuar como nódulos que puedan desprenderse, oxidarse, crear canales o provocar la delaminación parcial o total del recubrimiento en zonas puntuales. La Figura 1.48 esquematiza el mecanismo de degradación asociado [172].

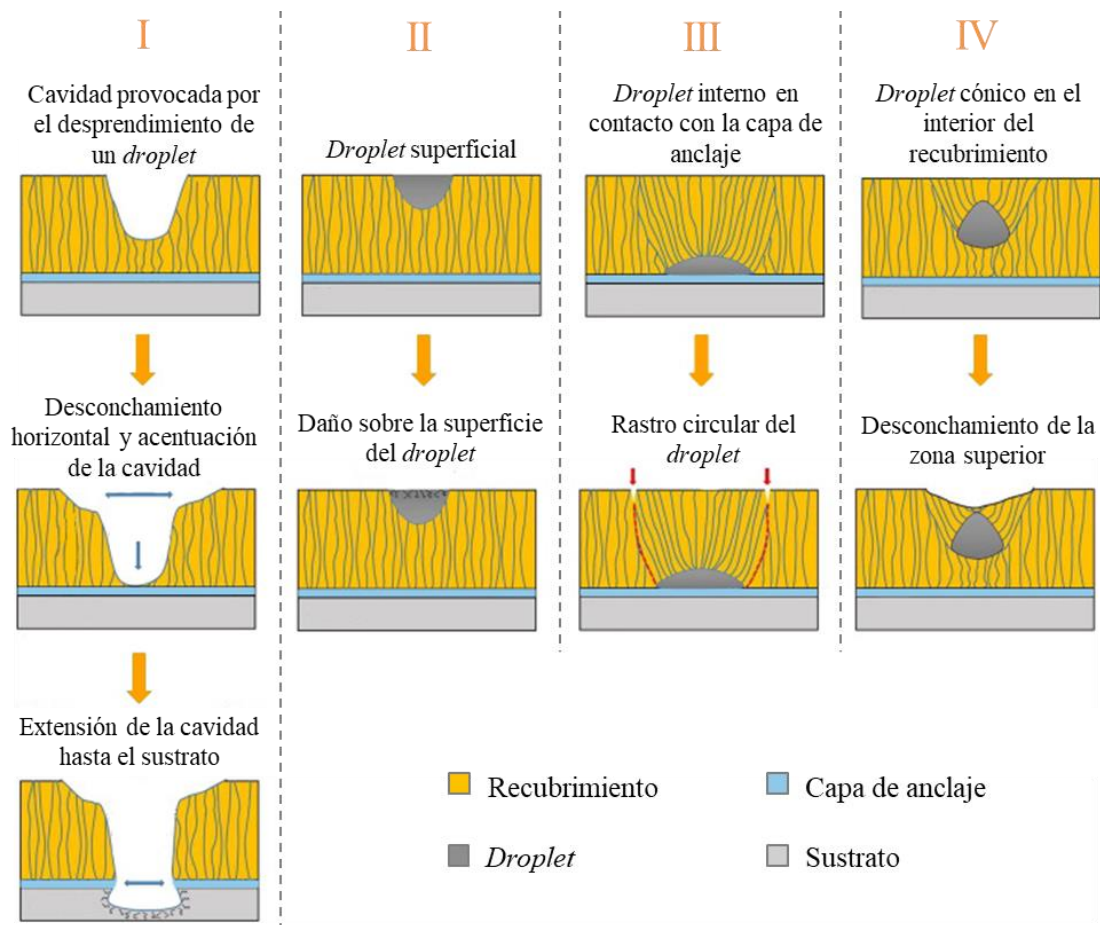


Figura 1.48. Mecanismos de degradación provocados por la formación de *droplets* [172].

Este fenómeno puede ser sustancialmente reducido mediante el empleo de sistemas externos de filtrado, normalmente de tipo magnético [160, 172], que puedan redirigir el arco eléctrico sobre la zona puntual del cátodo y a su vez guíen el plasma generado. Existe una amplia diversidad de diseños (ver Figura 1.49) [160]:

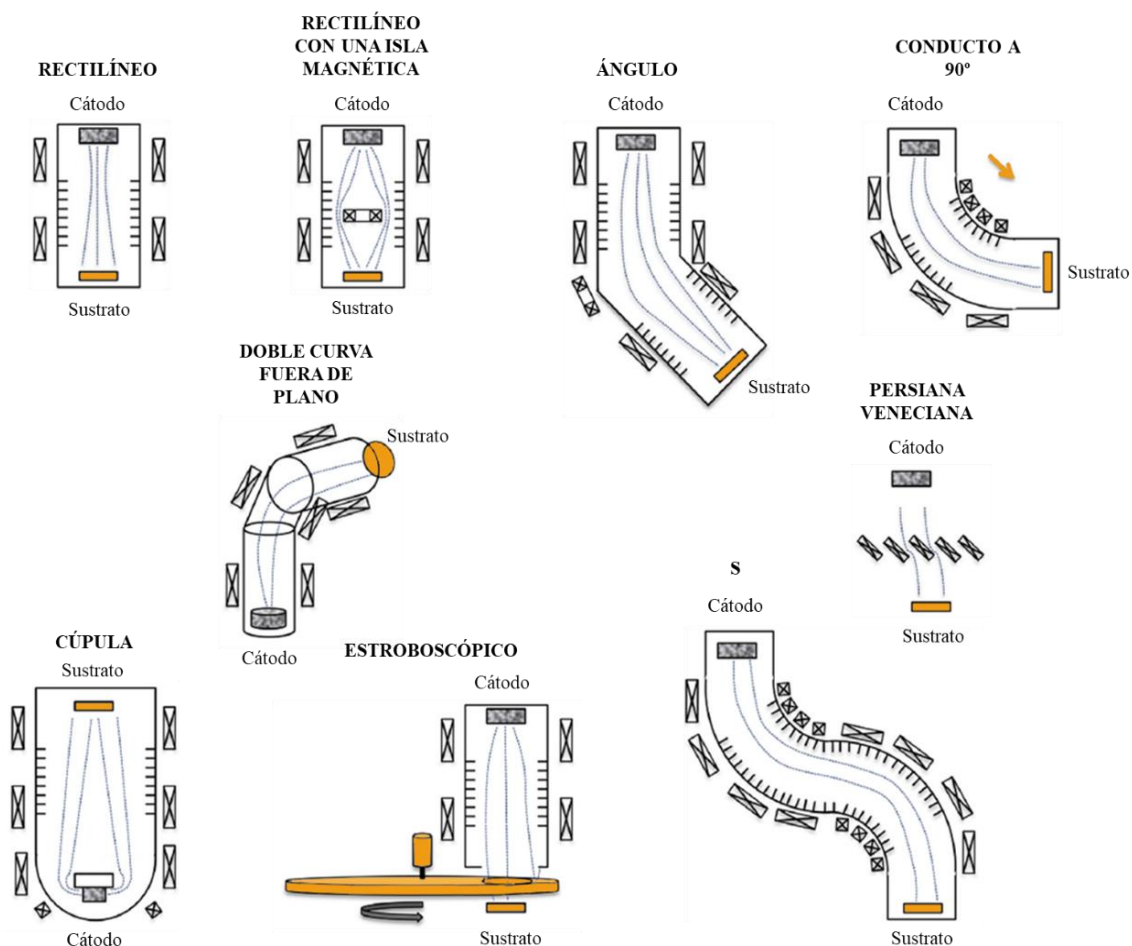


Figura 1.49. Diferentes tipos de filtros magnéticos para reducir la presencia de droplets [160].

- * El filtro rectilíneo focaliza el plasma y reduce el número de *droplets* que llega al sustrato, es el más empleado en aplicaciones industriales por su sencillez.
- * El rectilíneo con una isla magnética es una variante del anterior que localiza una bobina magnética adicional en el medio para bloquear la línea de visión al sustrato y reducir así el número de *droplets* que transporta el plasma.
- * Los filtros con curvaturas como el caso de los filtros en ángulo, en conducto a 90°, en doble curva fuera de plano o en S, también bloquean la línea de visión al sustrato y, además, permiten variar la composición del recubrimiento final.

- * El filtro en cúpula aplica la geometría de cátodo-ánodo para bloquear la línea de visión al sustrato.
- * El filtro persiana veneciana, se emplea cuando el área a recubrir es muy grande. Ese conjunto de hojas bloquea la línea de la vista al sustrato y cuando se aplica una alta corriente a través de ellas se induce un campo magnético, que mejora la eficiencia del filtro para transportar el plasma a través de línea de visión bloqueada, por lo que el número de *droplets* se reduce hasta alcanzar valores aceptables para la deposición de nitruros metálicos.
- * El filtro estroboscópico consiste en un disco giratorio con un agujero que se sincroniza con el pulso de arranque, para filtrar los *droplets* que puedan impactar contra el sustrato.

Además, al igual que el resto de variantes de la evaporación térmica, la CAE posee una cierta limitación cuando se quiere depositar un sistema multicomponente, dado que cada elemento metálico tiene diferentes presiones de vapor [173], lo que hace más complejo el control de la composición del recubrimiento. Como regla general, la presión de vapor está muy relacionada con la temperatura de fusión de cada elemento, por lo que la Figura 1.50 muestra la temperatura de evaporación experimental y el punto de fusión de algunos elementos, cuando la presión de vapor es $\approx 1 \text{ Pa}$ ($\approx 10^{-2} \text{ mbar}$) [160].

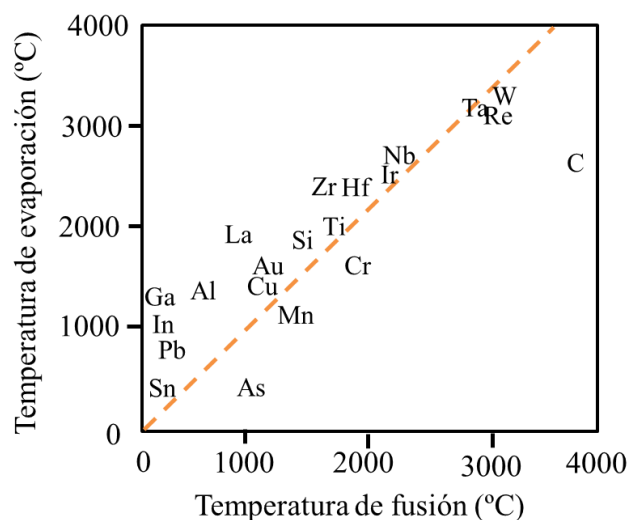


Figura 1.50. Temperatura de evaporación experimental en función de la temperatura de fusión de algunos elementos metálicos cuando la presión de vapor es $\approx 1 \text{ Pa}$ ($\approx 10^{-2} \text{ mbar}$) [160].

Dentro de la técnica CAE, existen dos métodos de trabajo en función del tipo de corriente aplicada y cada uno de ellos ofrece ciertas ventajas e inconvenientes (ver Figura 1.51):

- * El modo **continuo** (*direct current, DC*) es el más utilizado comercialmente, debido a su simplicidad y escalabilidad. Normalmente la corriente del arco se mantiene constante a 40-150 A, por lo que el cátodo incrementa mucho su temperatura y necesita de un sistema para disiparla. Lo que conlleva dificultades para cambiar los cátodos y limita el empleo de algunos materiales con baja conductividad térmica. Sin embargo, se obtienen elevadas tasas de deposición, que se incrementan al aumentar la corriente del arco aplicada [160].
- * El modo **pulsado** (*pulsed current, PC*) permite controlar el flujo de deposición y así obtener multicapas con espesor y composición controlados a nivel de la monocapa. Además, se puede obtener una corriente de arco muy alta (en el rango kA), pero no será necesario el enfriamiento directo del cátodo, porque la duración del arco es muy breve, lo que simplifica el diseño y facilita el cambio de cátodos [174]. A su vez, la temperatura del sustrato puede mantenerse baja, permitiendo la deposición sobre sustratos como los poliméricos [160].

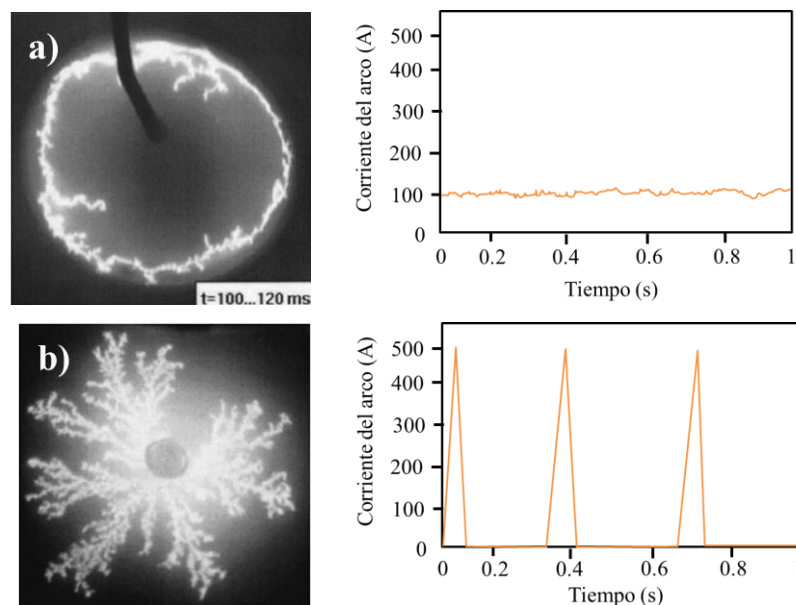


Figura 1.51. Aspecto del arco producido y gráfica de la corriente de arco frente al tiempo en función del modo a) DC y b) pulsado [175].

1.6.1.2. Pulverización catódica asistida por magnetrón (MS)

La variante más conocida dentro de la pulverización catódica es la asistida por magnetrón (en inglés *magnetron sputtering*, **MS**), ya que gracias a la acción combinada de un campo eléctrico y un campo magnético se logra generar y localizar un plasma más denso en las inmediaciones de los cátodos (Figura 1.52). Ese hecho hace que incremente la ionización y con ello la velocidad de la deposición, lo que permite alcanzar el rango de espesores solicitados normalmente por la industria (del orden de μm) en tiempos razonables (<1 h) [125]. Sin embargo, la velocidad de deposición y la densidad del plasma son inferiores a las alcanzadas por CAE [162].

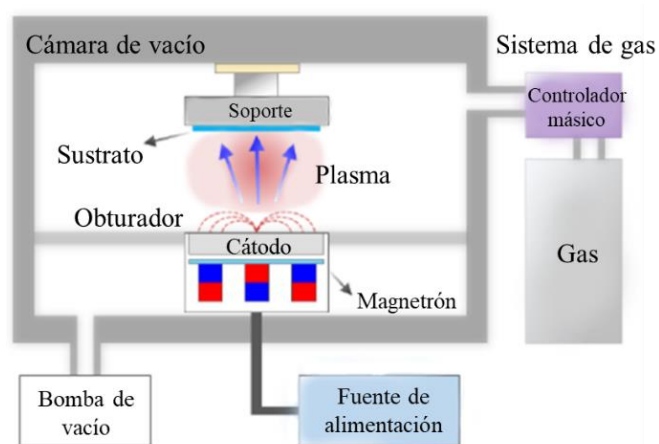


Figura 1.52. Esquema del proceso de MS [162].

La primera patente de este tipo de sistema fue desarrollada por F.M. Penning y publicada en 1939, cuyo dispositivo en configuración cilíndrica (Figura 1.53 a) permitía depositar recubrimientos de $1\ \mu\text{m}$ de espesor a bajas presiones y voltajes [176, 177], mediante la superposición de un campo magnético transversal a la descarga producida por una fuente de DC [178]. Pero no fue hasta 1966 cuando se comenzó a comercializar a escala industrial, y junto a los avances en las tecnologías de vacío, dio lugar a que esta técnica fuera lentamente reemplazando a la evaporación térmica [179]. En 1968, P.J. Clarke combinó la idea de F.M. Penning con un túnel magnético para redirigir los electrones hacia el cilindro, lo que mejoró la ionización [180]. En 1971 patentó su dispositivo con un diseño de anillo cónico que denominó S-Gun (Figura 1.53 b) [181]. Casi al mismo tiempo, J.S. Chapin propuso otro dispositivo en configuración planar para conseguir mantener los electrones en las cercanías del cátodo y mejorar la densidad iónica del plasma. Este último dispositivo que fue patentado en 1974 (Figura 1.53 c) [182, 183].

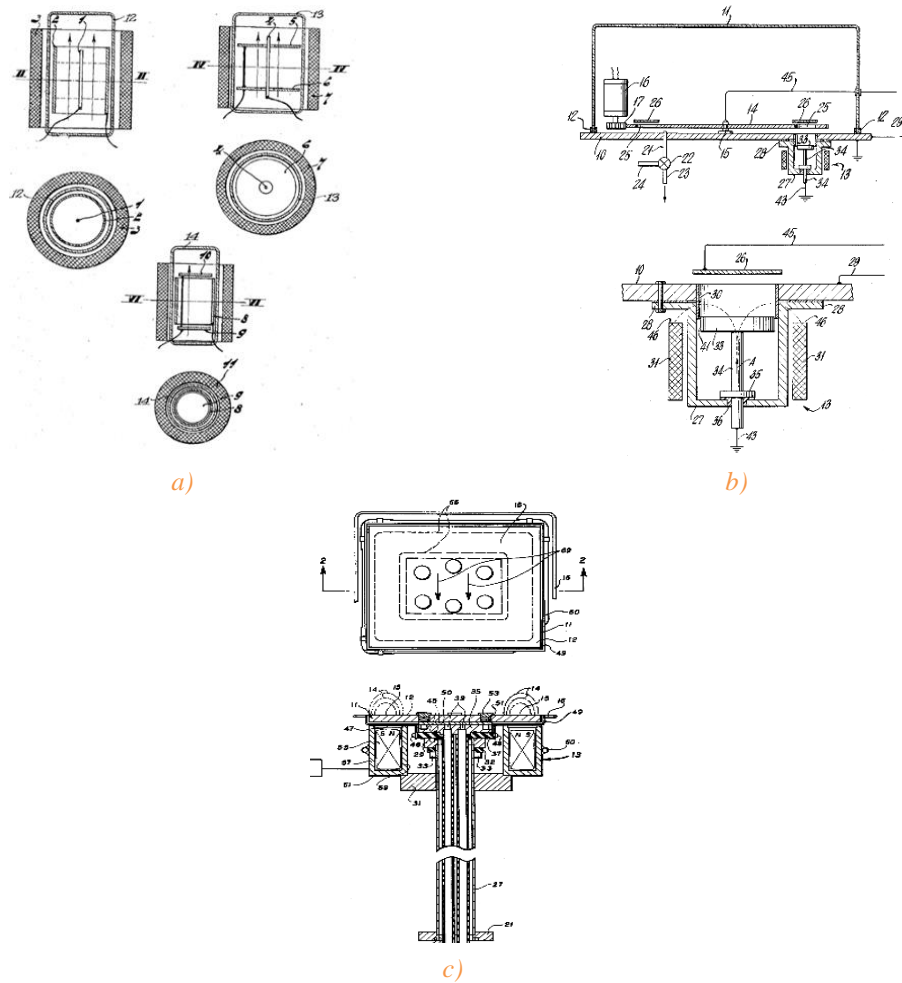


Figura 1.53. Ilustraciones del equipo de MS a) en configuración cilíndrica diseñado por F.M. Penning [176], b) S-gun diseñado por P.J. Clarke [181] y c) en configuración planar diseñado por J.S. Chapin [182].

El conocimiento del efecto de la interacción entre el campo magnético y el plasma ha permitido optimizar los procesos de deposición e incrementar la calidad de los recubrimientos obtenidos por esta técnica de deposición mediante la elección de la configuración y la disposición de los campos magnéticos. Siendo las siguientes configuraciones las más empleadas en la práctica [125, 178]:

- * **Planar:** el cátodo es plano y puede tener una geometría circular o rectangular, como la mostrada en la Figura 1.54.

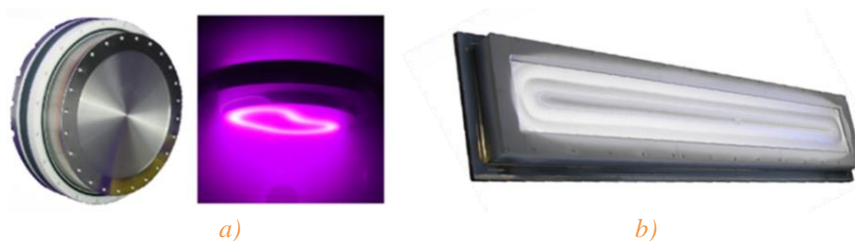


Figura 1.54. Cátodo plano a) circular y b) rectangular [184].

El cátodo se encuentra rodeado por un ánodo anular con las líneas de campo magnético paralelas a la superficie del cátodo. La disposición de los imanes en configuración planar puede ser (Figura 1.55) [125, 159]:

- **Balanceada** (convencional): el campo magnético confina fuertemente el plasma en las inmediaciones del cátodo, por lo que el bombardeo del sustrato por otras partículas no procedentes del cátodo es mínimo.
- **Desbalanceada**: se superpone un segundo campo magnético, por lo que algunas líneas de campo atrapan a los electrones más energéticos y provocan un ensanchamiento del plasma, que llega a las cercanías del sustrato. Así hay un mayor grado de colisiones entre las partículas que conforman el plasma, por lo que el grado de ionización es muy superior al alcanzado por la disposición balanceada. Esta disposición es la más usual en la deposición de óxidos y nitruros sobre metales en atmósfera reactiva, bajo el control de un potencial externo aplicado sobre el sustrato.

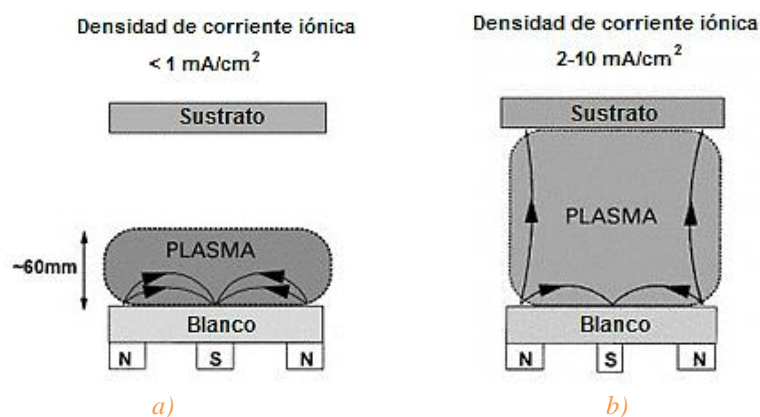


Figura 1.55. Representación esquemática del confinamiento del plasma en disposición a) balanceada y b) desbalanceada [185].

- * **Cilíndrica:** esta configuración ha sido ampliamente utilizada para la deposición de recubrimientos sobre fibras y alambres, así como para la aplicación de recubrimientos decorativos sobre piezas de geometrías complejas. Al igual que sucedía en el caso de los cátodos planares, también existen diferentes disposiciones para los cilíndricos (Figura 1.56), pero las más comunes poseen las líneas del campo magnético axiales y las del campo eléctrico radiales a la dirección del eje del cilindro, y son las siguientes [183]:

- **Convencional** (*cylindrical post magnetrons*, en inglés): el cátodo cilíndrico y macizo se dispone a lo largo de un eje en la parte interior y el ánodo anular hueco en la parte exterior.
- **Invertida** (*cylindrical hollow magnetrons*, en inglés): en este caso, los elementos de la disposición convencional se han intercambiado la posición.

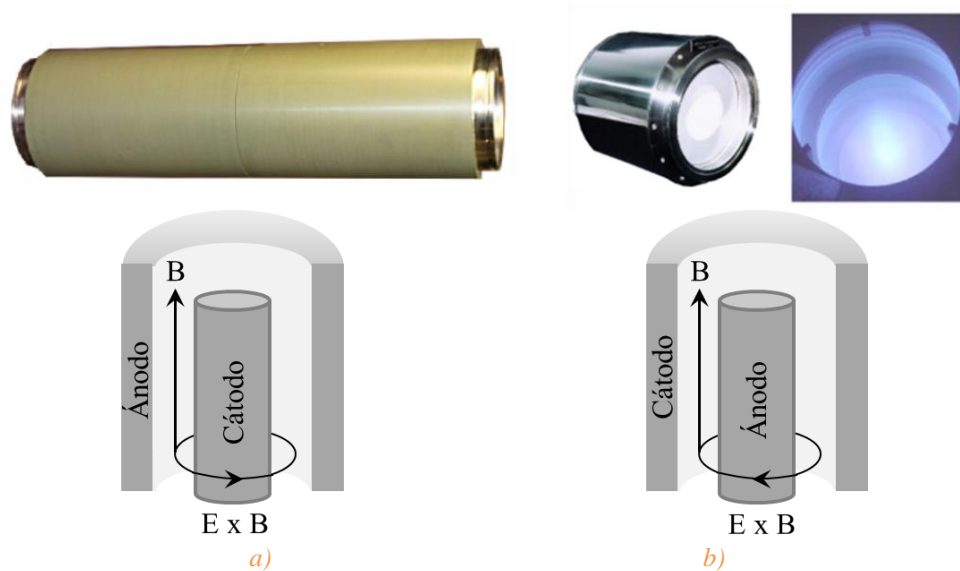


Figura 1.56. Cátodo cilíndrico a) convencional e b) invertido, junto a la representación de la disposición interna de cada uno [183, 184].

Comparando ambas configuraciones, tal y como muestra la Figura 1.57 se observa que la configuración planar evidencia una reducción del voltaje de descarga necesario para cualquier corriente aplicada, por lo que resulta ser una mejor opción [125].

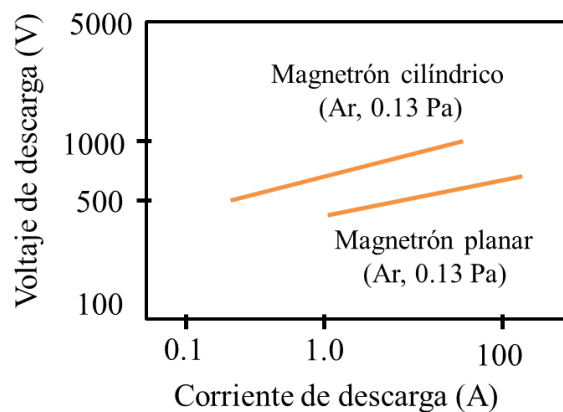


Figura 1.57. Comparativa de la corriente y del voltaje de descarga en las configuraciones más empleadas en la práctica para un cátodo de aluminio [125].

A partir de la tecnología básica de los sistemas que empleaban una fuente de alimentación de corriente continua (**DC**) fueron surgiendo sus diferentes variantes. En 1962, Anderson et al. reportaron el empleo de un sistema que utilizaba radio frecuencia (**RF**), lo que permitía recurrir a cátodos no conductores [186]. En 1975, se publicó la primera patente con un sistema en configuración planar que utilizaba corriente alterna (**AC**) de media frecuencia (**MF**; 400 Hz - 60 kHz) para conseguir una energía pulsada en el cátodo [187]. A mediados de los 80, se consiguió mejorar la tasa de deposición y la eficiencia sustancialmente utilizando el método de doble magnetron (*dual magnetron sputtering*, **DMS**) [183]. A principios de los años 90, surgió la fuente **DC pulsada** para solventar los problemas de la fuente DC con el empleo de cátodos aislantes para la deposición en atmósfera reactiva [188]. En 1999, Kouznetsov et al. fueron los primeros en publicar un artículo empleando la técnica de impulso de alta energía (*high-power impulsive magnetron sputtering*, **HiPIMS**), buscando ionizar eficientemente los átomos que son arrancados de los cátodos y generar un plasma mucho más denso [189, 190]. A continuación, las características de estas variantes son explicadas más en detalle.

MS-DC

La fuente de alimentación en corriente continua (DC) es una de las más sencillas y económicas, a la vez que permite un fácil control del proceso. Esto hace que sea la fuente de alimentación más utilizada en sistemas de MS, a pesar de que el rendimiento sea relativamente bajo, causa de su baja tasa de ionización. Se ha demostrado que sólo el 1% del material del cátodo se ioniza, por ello esta fuente sólo se suele utilizar cuando los cátodos se componen de materiales con alta conductividad eléctrica [191].

MS-RF

Teniendo en cuenta la última limitación mencionada para las fuentes de alimentación DC, surgieron las de radio frecuencia (RF), que aplican 13.56 MHz. Aunque se pueden emplear con todos los materiales, son generalmente utilizadas para depositar recubrimientos dieléctricos [192], ya que se necesitan emplear cátodos de materiales aislantes o con baja conductividad eléctrica [191]. La MS-RF presenta una tasa de deposición generalmente bastante más baja que la MS-DC y el flujo de electrones en las cercanías del sustrato es mucho mayor, lo que puede causar su calentamiento. Adicionalmente, son unas fuentes de alimentación de coste elevado y por ello se suelen emplear para recubrir piezas de pequeño tamaño [192].

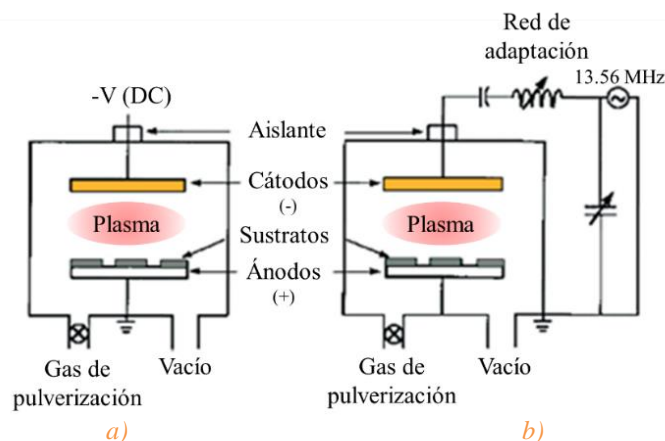


Figura 1.58. Esquema del proceso de deposición por a) MS-DC y b) MS-RF [193].

MS-MF

MS-MF, al igual que MS-RF, se utiliza para depositar recubrimientos dieléctricos o no conductores. Sin embargo esta primera pero está reemplazando en gran medida al MS-RF, porque funciona en el rango de kHz (20-70 kHz) en lugar de MHz (13.56 MHz), por lo que se requieren fuentes de energía menos sofisticadas y costosas, además de ser un proceso adaptable a aplicaciones a gran escala [194]. Normalmente, el MS-MF emplea dos cátodos a los que se les aplica una corriente alterna de MF conmutada para reducir la acumulación de carga, porque dicha acumulación conduce a la formación de arcos que generan *droplets* [192]. El MS-MF se utiliza con frecuencia en procesos de deposición con atmósfera reactiva para la deposición de óxidos o nitruros [194].

DMS

La fuente de alimentación dual consiste en dos magnetrones situados el uno al lado del otro, pero inclinados a un cierto ángulo con respecto a un eje vertical y funcionan en modo de pulso bipolar, como se esquematiza en la Figura 1.59 [195].

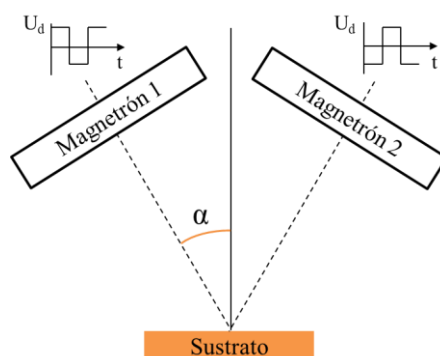


Figura 1.59. Esquema del proceso de deposición por DMS [195].

La descarga en las proximidades de los cátodos depende en gran medida de la polaridad de los imanes. Existen dos posibles configuraciones del campo B [195]:

- * **En espejo:** ambos magnetrones tienen la misma polaridad de imanes, por lo que las descargas de ambos magnetrones se repelen entre sí.
- * **Cerrado:** los imanes tienen diferente polaridad entre sí, lo que causa que las descargas se acoplen entre sí y con el plasma, cuyo aura se delimita entre los magnetrones. Además, existe un confinamiento electrostático, ya que los electrones son repelidos por los magnetrones.

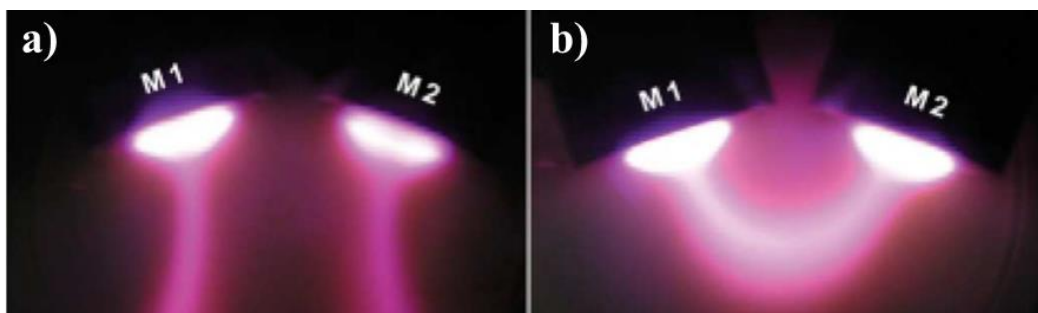


Figura 1.60. Aspecto de las descargas por DMS en campo B a) en espejo y b) cerrado [195].

En DMS, la descarga se conmuta entre dos magnetrones, es decir, que alternan sus funciones como cátodo y ánodo en función de la polaridad de la salida de la fuente de alimentación, por ello el DMS elimina la necesidad de tener ánodos independientes. Esta es una de sus principales ventajas, ya que los ánodos independientes requieren de un mantenimiento regular y son una fuente de generación de partículas no deseadas [196]. Esto ayuda a eliminar el efecto de ánodo desaparecido cuando se depositan recubrimientos no conductores, por ello se suele utilizar para depositar óxidos [142].

MS-DC-pulsada

La técnica MS-DC pulsada, al igual que las anteriores, se emplea normalmente en la deposición de recubrimientos metálicos y dieléctricos, así como en los procesos de deposición en atmósfera reactiva para la obtención de capas de óxido o de nitruros [142]. La MS-DC pulsada (frecuencia variable) puede emplearse en dos modos, de manera independiente o combinados (ver Figura 1.61) [192, 197, 188]:

- * **Unipolar:** aplica un pico de tensión positivo, inducido a cierta frecuencia en forma de una onda cuadrada unipolar (50-350 kHz) que disipa la acumulación de carga en las cercanías del cátodo, disminuyendo así la formación de arcos.

- * **Bipolar:** utiliza dos pulsos a 180° de desfase, que se aplican a dos magnetrones adyacentes. Ambos magnetrones operan en modo dual, es decir, se alternan como cátodo y ánodo, para mitigar los efectos de la acumulación dieléctrica y en gran medida reduciendo el efecto de ánodo desaparecido (concepto que será explicado en el apartado 1.6.1.3, pág. 92).

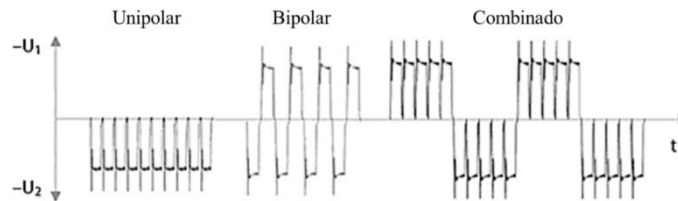


Figura 1.61. Posibles modos de los pulsos de frecuencia aplicados en MS- DC pulsada [198].

La elección del modo, la frecuencia óptima de pulsación, la duración y las alturas de pulso relativas dependen del material que se quiere depositar [142]. Las principales ventajas de MS-DC pulsada cuando se emplean frecuencias de pulsación y ciclos de trabajo óptimos es que se pueden lograr tasas de deposición de película delgada más altas que el MS-RF y a menor coste, sin tener problemas de formación de arcos [162, 197].

HiPIMS

El HiPIMS utiliza pulsos de energía de muy alto voltaje y corta duración para generar un plasma de alta densidad con un alto grado de ionización y sin sobrecalentamiento del cátodo, por lo que apenas se forman *droplets*, pero la velocidad de deposición es inferior a la alcanzada por una fuente de alimentación DC [142]. A diferencia de todas las técnicas anteriores, HiPIMS produce recubrimientos densos de alto rendimiento con buena adherencia y que son extremadamente lisos. También permite un mayor dominio sobre la microestructura, la composición de fases y la morfología, por lo que es capaz de controlar las propiedades y la funcionalidad de los recubrimientos. Además, esta variante se puede acoplar o sustituir a otras fuentes de alimentación mediante su sustitución, lo que promete convertirla en una solución económica para aplicaciones avanzadas donde el control del crecimiento del recubrimiento y un buen acabado superficial sean necesarios [199].

A partir del HiPIMS convencional, surgió el modulado (*high power pulsed magnetron sputtering*, **HiPPMS**), donde la potencia pulsada es un pulso de varios pasos con una duración de hasta 4 ms, para obtener semejantes o mejores tasas de deposición que la MS-DC, aunque la ionización del plasma sigue siendo superior [142, 192].

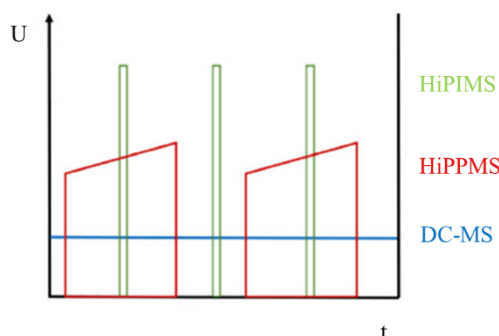


Figura 1.62. Gráfica de la corriente de arco frente al tiempo del MS-DC, HiPIMS convencional y de su variante modulada HiPPMS [200].

La Tabla 1.7 recoge las ventajas e inconvenientes de cada una de las variantes de MS explicadas.

Tabla 1.7 Resumen del fundamento, ventajas e inconvenientes de las diferentes variantes del MS.

	Ventajas	Inconvenientes
MS-DC	Sencilla. Económica. Fácil control del proceso.	Baja tasa de ionización. Sólo para depositar materiales con alta conductividad eléctrica.
MS-RF	Se pueden depositar materiales aislantes o con baja conductividad eléctrica.	Tasa de deposición bastante más baja que la MS-DC. El cátodo puede sobrecalentarse y formar arcos, que generen <i>droplets</i> . La fuente de alimentación RF tiene un alto coste.
MS-MF	Se pueden depositar materiales aislantes o con baja conductividad eléctrica. Se emplea en la deposición de nitruros. Fuentes de alimentación menos costosas que las de RF. Proceso adaptable a gran escala. Reduce la posibilidad de formación de <i>droplets</i> respecto a MS-RF.	Tasa de deposición bastante más baja que la MS-DC.
DMS	Se pueden depositar materiales aislantes o con baja conductividad eléctrica. Se emplea en la deposición de nitruros. No necesita de ánodos independientes, por lo que elimina el efecto de ánodo desaparecido en la deposición en atmósfera reactiva.	Tasa de deposición bastante más baja que la MS-DC.
MS-DC pulsada	Se pueden depositar materiales aislantes o con baja conductividad eléctrica. Se emplea en la deposición de nitruros. Tasas de deposición superiores a las de MS-RF y a menor coste. Reduce la posibilidad de formación de <i>droplets</i> respecto a MS-RF.	Tasa de deposición bastante más baja que la MS-DC.
HiPIMS	Se pueden depositar materiales aislantes o con baja conductividad eléctrica. Mayor densidad, mejor adhesión al sustrato y superficies menos rugosas. Mayor control sobre la microestructura, composición de fases, morfología, composición elemental, y subsecuentemente las propiedades y funcionalidad de una película delgada.	Tasa de deposición bastante más baja que la MS-DC.

Independientemente de la variante seleccionada, la pulverización catódica permite depositar materiales de alto punto de fusión tales como metales refractarios y cerámicos, que son difíciles de fabricar utilizando la evaporación térmica. Los recubrimientos depositados suelen tener una densidad y adhesión superior, dado que los átomos de pulverización transportan más energía que los átomos evaporados [201], además de permitir realizar la deposición a temperaturas inferiores.

No obstante, la pureza de los recubrimientos depositados por pulverización catódica es generalmente menor debido a que se requieren mayores valores de presión en la cámara y por ello la inclusión de impurezas procedentes de los gases residuales es muy superior a la obtenida por la evaporación térmica, que emplea UHV [202]. Las velocidades de deposición son significativamente más lentas en la pulverización catódica que en los procesos de evaporación térmica.

1.6.1.3. Deposición en atmósfera reactiva

Para la deposición de recubrimientos base nitruro se puede emplear cualquiera de las técnicas y variantes del PVD anteriormente explicadas, pero también se requiere de la presencia de un gas reactivo en el interior de la cámara (en este caso, N_2). Ese gas reacciona químicamente con el material evaporado de los cátodos (elementos metálicos) y se forma el compuesto (nitruro) que se depositará sobre la superficie del sustrato a bajas velocidades [203]. Sin embargo, el gas reactivo no sólo reacciona con el material evaporado de los cátodos para depositarse sobre el sustrato, sino que también se deposita sobre el resto de componentes del interior de la cámara (paredes, escudos, ánodo y cátodo, etc.) lo que conlleva una serie de fenómenos negativos como:

- * El **ánodo desaparecido**: se produce cuando se depositan materiales dieléctricos y una gruesa capa recubre las superficies que actúan como ánodo, por lo que se aíslan eléctricamente [185] y se reduce la efectividad de la deposición [204]. En los sistemas que no dispongan de una fuente DMS que evite este fenómeno [142], tendrá que interrumpirse el proceso de deposición para eliminar esa capa aislante [185].
- * El **envenenamiento de los cátodos**: se ve favorecido cuando la cantidad del gas reactivo (N_2) es muy abundante en el interior de la cámara, tal y como esquematiza la Figura 1.63.

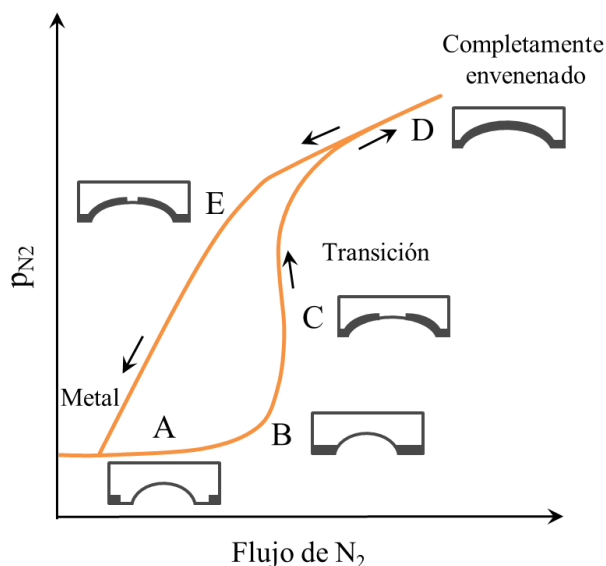


Figura 1.63. Curva de histéresis que describe el envenenamiento de los cátodos durante la deposición en atmósfera reactiva de N_2 [184].

El proceso de envenenamiento sigue una curva de histéresis. A bajos flujos y presiones parciales de N_2 , el cátodo está completamente libre de depósitos, por lo que el metal o los metales de los que se compone el cátodo son evaporados como si no se tratara de un proceso reactivo (A). Pero cuando ambos parámetros aumentan, se llega a una fase de transición donde la mayor parte de la superficie del cátodo se encuentra con una película del nitruro (C), hasta que finalmente es completamente envenenado (D). Este estado no es definitivo, ya que debido a la generación de arcos o al impacto de las partículas cargadas sobre la superficie del cátodo parte del nitruro se desprende (E), por lo que nuevamente comienza el mismo ciclo [205].

La presencia de este fenómeno conduce a un cambio considerable de las condiciones del proceso. Una de sus consecuencias es la reducción drástica de la tasa de deposición de recubrimiento sobre el sustrato. En el caso de nitruros puede reducirse en 3-4 órdenes de magnitud y en el caso de óxidos de 10-15 [206], por lo que las propiedades del recubrimiento son fuertemente dependientes del nivel de envenenamiento [207]. Es posible compensar este problema poniendo deflectores y obturadores adicionales en el sistema [205].

1.6.2. Consideraciones previas a la deposición

Independientemente de la técnica de deposición seleccionada y de la aplicación final que se le quiera dar a los componentes recubiertos, los recubrimientos deben

adherirse satisfactoriamente al sustrato para obtener un rendimiento óptimo. La adherencia depende de las características del sustrato (material, calidad de la superficie y dureza) y de las del recubrimiento duro (composición, arquitectura, etc.) [208].

Previo a la deposición es importante que la preparación superficial del sustrato sea la adecuada para asegurar la mejor adhesión posible entre el sustrato y el recubrimiento. Primeramente, se somete al sustrato a un proceso mecánico de rectificado, desbaste, pulido, etc., en función de la rugosidad superficial que se quiera obtener, para que la superficie tenga un acabado homogéneo [142]. Seguidamente, se somete al sustrato a un proceso de limpieza superficial para reducir al máximo posible los contaminantes superficiales, que podrían reducir la densidad de nucleación del recubrimiento o la presencia de poros a causa de una adhesión pobre. Por ello se suele someter a los sustratos a un lavado, fuera de la cámara de deposición, para eliminar la mayor parte de los contaminantes presentes mediante su lavado con agua, acetona y/o alcohol en un baño de ultrasonidos. Tras dicha limpieza es importante que el manejo sea adecuado y que las muestras se recubran lo antes posible para minimizar la recontaminación de la superficie. Adicionalmente, también sería conveniente realizar una segunda limpieza en el interior de la cámara de deposición, en aquellos casos en los que sea posible [169]. Por ejemplo, los equipos de pulverización catódica poseen fuentes capaces de impactar especies cargadas (normalmente Ar^+) sobre la superficie del sustrato [209]. Además, comúnmente se suele incorporar una capa de anclaje entre el recubrimiento en sí y el sustrato, que posea propiedades intermedias entre ambos, para mejorar la adhesión [210].

Por otro lado, existe una amplia diversidad de configuraciones en las que se pueden depositar los recubrimientos con el fin de obtener las propiedades más adecuadas para la aplicación final que vayan a tener. La Figura 1.64 esquematiza la arquitectura de las configuraciones más conocidas, las cuales también pueden combinarse. Dichas arquitecturas serán explicadas a continuación.

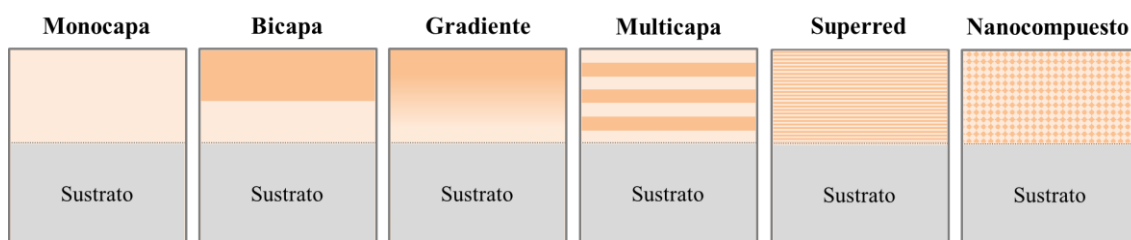


Figura 1.64. Diferentes arquitecturas de los recubrimientos duros depositados por PVD [211].

Monocapa y bicapa

Los recubrimientos monocapa se componen de una sola capa, y por ello son los más sencillos de obtener y, por tanto, los más utilizados comercialmente. También se pueden combinar capas de compuestos diferentes, con el fin de combinar sus propiedades. Las bicapas comúnmente consisten en una capa superior con un bajo coeficiente de fricción y en una capa inferior que aporta una mayor resistencia al desgaste [211].

Gradiente

Los recubrimientos en gradiente suelen tener una composición o estructura rica en un primer componente que se va enriqueciendo gradualmente en otro al ir creciendo, con el fin de variar paulatinamente las propiedades del recubrimiento desde su interfaz con el sustrato hasta la superficie. Además, se busca que el elemento rico en superficie mejore las propiedades superficiales del recubrimiento en función de la aplicación para la que va a ser empleado. Por ejemplo, en el caso de las herramientas de corte es común que la capa intermedia sea de TiN o de CrN y que finalmente se componga de AlN, ya que aporta mayor dureza superficial. Este tipo de estructuras normalmente se utilizan en aplicaciones que requiera una elevada resistencia a los choques térmicos, ya que la ausencia de intercaras entre los componentes y la composición o estructura gradual proporciona transiciones suaves entre las diferentes propiedades de cada uno de los componentes y consigue minimizar las tensiones en el interior del recubrimiento durante los choques térmicos [211].

Multicapa

Los recubrimientos multicapa constan de capas de dos componentes de forma alternada y periódicamente repetida. Estos recubrimientos han demostrado ser más duros y significativamente más resistentes tribológicamente que los recubrimientos homólogos en estructura monocapa, ya que la existencia de intercaras entre las multicapas obstruye la propagación de grietas (ver Figura 1.65) [211] y restringe el crecimiento columnar, típico de los recubrimientos por PVD. Estas ventajas reducen la posibilidad de delaminación y de fractura frágil que se puede dar en los recubrimientos monocapa [212, 213].

Para la deposición en estructura multicapa por PVD se puede optar por tres métodos: (1) conmutación secuencial entre dos o más fuentes, (2) rotación de sustratos a lo largo de diferentes fuentes espacialmente separadas o (3) cambios en el flujo del gas reactivo [211].

Superred

Los recubrimientos superred (*superlattice*, en inglés), también conocidos como nanocapas, son una variante de los recubrimientos multicapa, cuyo espesor de la bicapa es nanométrico (normalmente 5-25 nm). Estos recubrimientos poseen las mismas ventajas que los multicapa, pero ofrecen una mayor resistencia a la propagación de grietas, al tener un mayor número de capas, y, por tanto, de intercaras, para un mismo espesor total de recubrimiento (ver Figura 1.65).

A diferencia de las multicapas, la dureza de los sistemas depositados en arquitectura superred es distinta a la obtenida por los compuestos que constituyen el recubrimiento. La denominada superdureza sólo se ha detectado cuando el espesor de la bicapa es 3-10 nm [211].

Nanocompuesto

Los recubrimientos nanocompuestos están formados al menos por dos fases: una nanocristalina y otra amorfa o, bien, por dos fases nanocristalinas. Debido a los pequeños tamaños de grano (≤ 10 nm), en comparación con los recubrimientos convencionales (≥ 100 nm) [211], y a la diferente orientación cristalográfica o a las diferentes fases cristalinas poseen propiedades mejoradas, como alta dureza y alta tenacidad, propiedades que por lo general son antagónicas en los materiales, además de una elevada estabilidad a altas temperaturas [214].

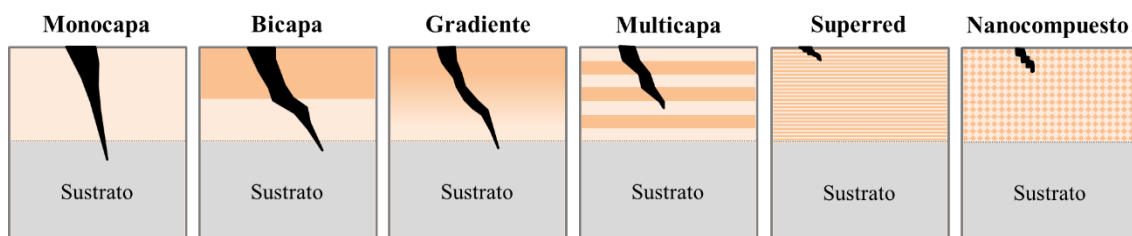


Figura 1.65. Propagación de una grieta en función de las diferentes arquitecturas de los recubrimientos duros depositados por PVD [211].



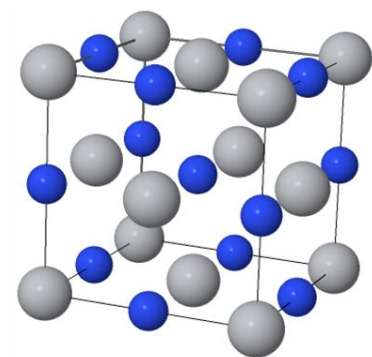
ESTADO DEL ARTE:

Recubrimientos base nitruro

En este segundo capítulo, se ha realizado una retrospectiva del desarrollo de los recubrimientos duros basados en nitruros, así como un análisis de las publicaciones y patentes más relevantes de los últimos años. Todo ello servirá como base conceptual para el planteamiento de los objetivos, así como para el desarrollo de la metodología experimental y de la posterior interpretación de los resultados obtenidos.

Los recubrimientos duros basados en nitruros se han desarrollado de manera continuada a lo largo de los años, e incluso a día de hoy se siguen formulando sistemas innovadores para responder a los severos requisitos industriales.

Todo comenzó con el nitruro de titanio (TiN) con estructura cristalina cúbica centrada en las caras del tipo B1 NaCl (*face centered cubic*, fcc; ver Figura 2.1) que fue estudiado a principios de los años 70, pero no fue hasta finales de esa década cuando fue aplicado mediante PVD y ampliamente empleado como recubrimiento en herramientas de corte [215], debido a su elevada dureza (24 GPa), su alta resistencia al desgaste (bajo coeficiente de fricción, $\mu=0.55$) y su resistencia a la oxidación hasta 500°C [216]. Esta limitación se debe a que por encima de dicha temperatura en aire tiene lugar la formación del óxido de titanio (TiO₂), que no es protector a causa de la gran diferencia de su volumen molar respecto al del TiN que provoca su delaminación [217].



HM:F m -3 m #225

a=4.400 Å $\alpha=90.000^\circ$

b=4.400 Å $\beta=90.000^\circ$

c=4.400 Å $\gamma=90.000^\circ$

ICSD

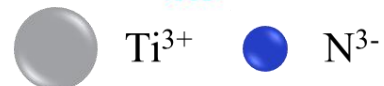


Figura 2.1. Celda unidad de la estructura cristalina del TiN [70].

El primer reporte que existe de la exposición de un recubrimiento de TiN a una atmósfera de vapor de agua data de 2003. Korablov y Yoshimura [218] evaluaron su comportamiento a 300-800°C y 100 MPa durante 3 h, a pesar de que los estudios termodinámicos predecían que no era muy estable y que tendía a formar Ti(OH)₃ y TiO₂. Lo que observaron fueron diferentes fases del TiO₂, como muestra la Figura 2.2.

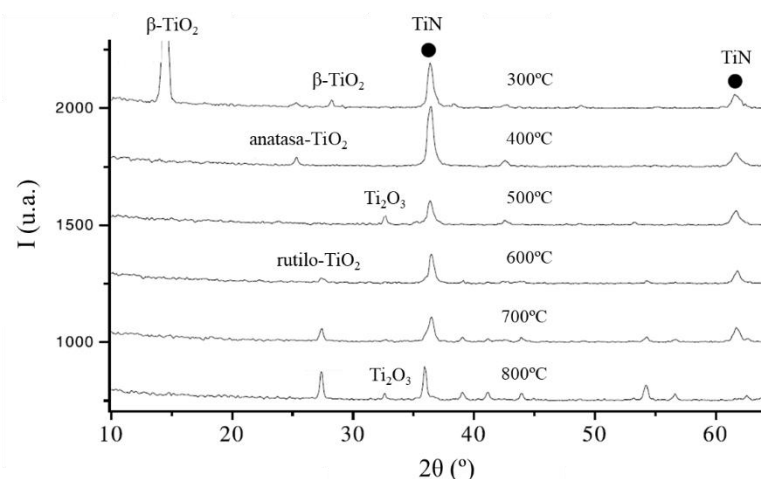
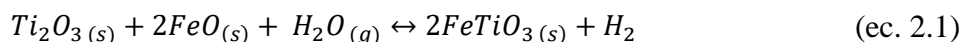


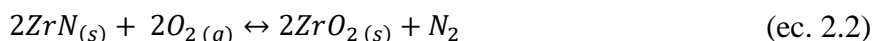
Figura 2.2. Fases que registra el recubrimiento de TiN a cada temperatura indicadas tras 3 h [218].

En ese mismo estudio, también mostraron resultados a más larga duración (360 h) a 600°C. Donde pudieron ver que tenía lugar la formación de dos fases, una de ellas era el rutilo-TiO₂, pero la otra se correspondía a un óxido mixto Fe-Ti (FeTiO₃), cuya reacción de formación es a partir del Ti₂O₃ y el FeO (ec. 2.1), lo que indica que el efecto protector del TiN ha fallado.



A mediados de los años 80, se comenzaron a realizar diversos estudios con nitruros compuestos por combinación con un único elemento e y en configuración de monocapa, comenzando por lo elementos de la misma familia del titanio (circonio y hafnio) y seguidos por los elementos del grupo 5 (vanadio, niobio y tantalio) [219, 220].

Un ejemplo de nitruro del grupo 4 es el ZrN, que posee la misma estructura cristalina que el TiN, pero con un parámetro de red ligeramente superior ($a=4.58 \text{ \AA}$) [77] debido al mayor radio atómico del circonio (r.a. Zr = 1.45 Å) respecto del titanio (r.a. Ti = 1.32 Å) [221]. Comparando con el TiN, los recubrimientos de ZrN mostraron mejores resultados en cuanto a la resistencia al desgaste, debido a su menor coeficiente de fricción ($\mu=0.40$), pero no así en la dureza (20 GPa) ni en la resistencia a la oxidación ($T_{\text{máx.}} \leq 550^\circ\text{C}$) [222]. En este caso, el óxido que se forma es el ZrO₂, según la ec. 2.2, cuyo crecimiento está ligado directamente con la difusión de oxígeno hacia el interior del recubrimiento [223].



Qi et al. [224] oxidaron un recubrimiento de ZrN en aire a 650°C y observaron que se formaba una doble capa de óxidos de ZrO₂, el más externo correspondía con la estructura monoclinica (m-ZrO₂) y el que estaba pegado al nitruro a la tetragonal (t-ZrO₂). La Figura 2.3 muestra la celda unidad de ambos polimorfos, con sus dimensiones.

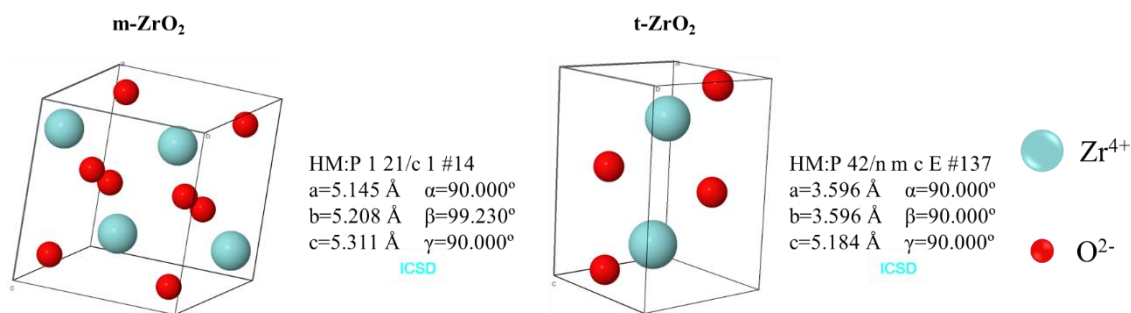


Figura 2.3. Celda unidad de las estructuras cristalinas del m-ZrO₂ y del t-ZrO₂ [77].

Por lo que el mecanismo de oxidación seguido por este tipo de recubrimientos a 650°C en aire es el expuesto en la Figura 2.4.

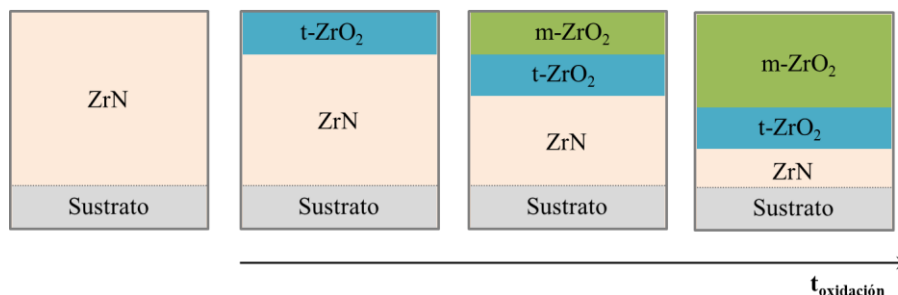


Figura 2.4. Mecanismo de oxidación del recubrimiento de ZrN en aire a 650°C [224].

La transformación de t-ZrO₂ a m-ZrO₂ conlleva una expansión de un 5% del volumen y la formación de microgrietas y poros en el óxido [224]. Además, el ZrN requiere del empleo de una capa de anclaje, ya que su coeficiente de expansión térmica es muy diferente al del acero base, por lo que presenta baja adherencia [225, 226, 227].

Recientemente, Gao et al. [223] han comparado el comportamiento de un recubrimiento de ZrN en aire y en vapor de agua a 600°C. En ambas atmósferas, el recubrimiento siguió una cinética de oxidación parabólica, pero la constante asociada a esa tendencia fue 100 veces superior en vapor de agua, debido al gran número de grietas y poros que se formaron en el ZrO₂. También corroboraron el mismo mecanismo de oxidación descrito para aire a 650°C (Figura 2.4).

A diferencia de los nitruros formados por los metales de transición del grupo 4, cuya fase MN es homogénea en un amplio rango de % N₂, los NbN_x muestran diferentes estequiometrías y fases en función de la cantidad de nitrógeno (x) [228], tal y como muestran los diagramas de fases del Zr-N y del Nb-N de la Figura 2.5 [229].

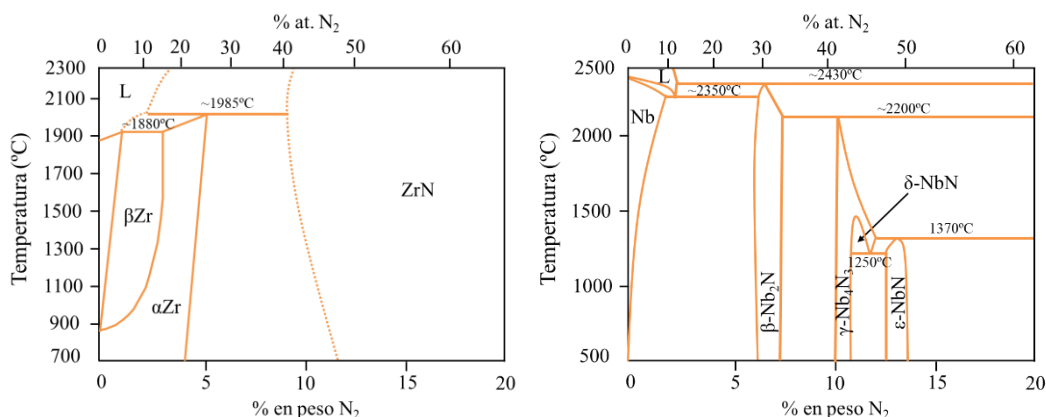


Figura 2.5. Diagrama de fases de Zr-N y de Nb-N [229].

La Figura 2.6 muestra la estructura cristalina de las fases puras del NbN_x que aparecen en su diagrama de fases (Figura 2.5), pero en la mayoría de los casos experimentales aparecen combinadas [230]. Las fases puras crecen con una estructura columnar, mientras que las combinadas causan una estructura nanocompuesta, que incrementa los valores de dureza [228].

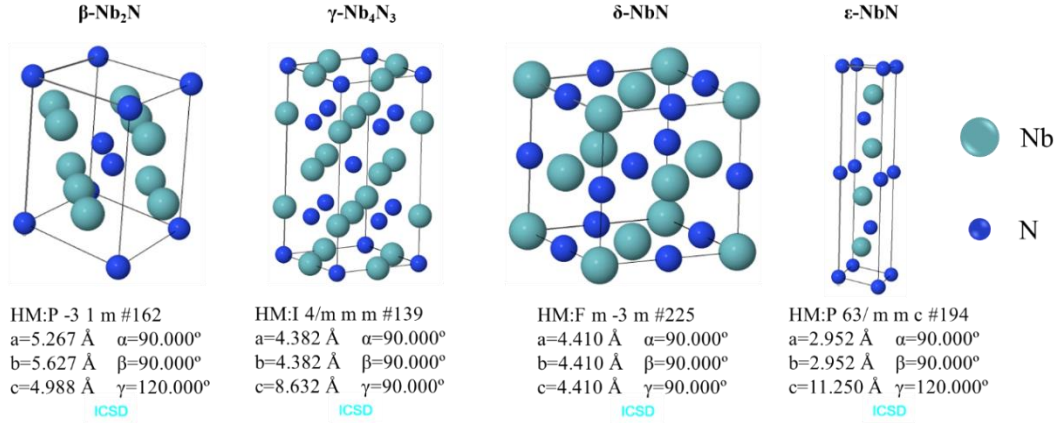
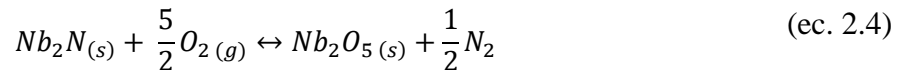
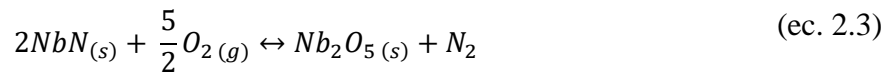


Figura 2.6. Celda unidad de las estructuras cristalinas del βNb₂N, γ-Nb₄N₃, δ-NbN y ε-NbN [77].

El δ-NbN con estructura cúbica, comúnmente empleado como superconductor de alta temperatura (-257°C) [220], mostró una enorme mejora respecto a la resistencia al desgaste ($\mu=0.25$) [231] y a la oxidación ($T_{\text{máx.}} \leq 800^\circ\text{C}$) [232] en comparación con el TiN y el ZrN, además de poseer una alta adhesión [233] y valores de dureza semejantes a los del TiN y ZrN (21-28 GPa). Las fases hexagonales como el β-Nb₂N al tener una mayor contribución covalente muestran valores de dureza de 31 GPa, pero cuando ambas estructuras aparecen combinadas pueden llegar a alcanzar los 33 GPa [228]. Qi et al [228] sometieron ambas fases puras a un ensayo de oxidación en aire a un rango de temperaturas entre 350°C y 500°C durante 2 h. Pudieron observar que en ambos casos se formó Nb₂O₅, a 400°C en el caso del δ-NbN y a 450°C en el β-Nb₂N, a partir de las ec. 2.3 y 2.4:



En ambos casos, el Nb₂O₅ evidenció poros y grietas paralelas entre sí y perpendiculares a la superficie, pero en mucha mayor cantidad en el δ-NbN. A causa de esos defectos, el espesor del Nb₂O₅ fue 5 veces superior en el δ-NbN [228], ya que como reportaron Gallagher et al. [234] el crecimiento de este óxido está dominado por la difusión del O₂ hacia el interior, de igual manera que sucedía con el ZrO₂.

Al mismo tiempo que se experimentaba con los nitruros compuestos por un único elemento metálico se comenzó a investigar acerca de la inclusión de aluminio en la estructura cristalina del TiN, con el fin de mejorar su resistencia a la oxidación [235]. El aluminio se incorpora en las posiciones del Ti dentro de la estructura cristalina fcc del TiN, y al tener un menor tamaño que el Ti, es capaz de difundir más rápido a través del TiN hacia la superficie para formar capas superficiales estables y compactas de alúmina [217], lo que permitió aumentar la temperatura de trabajo hasta 750°C [236] y aumentar la dureza (32 GPa) [217]. Los recubrimientos de TiAlN se comercializaron como recubrimientos en herramientas de corte desde 1989 por la compañía G. Gühring KG [237].

En 2005, Korablov et al. [238] fueron los primeros en ensayar un recubrimiento de TiAlN (Ti/Al=55%at.) en atmósfera de vapor de agua a 100 MPa y 300-900°C durante 3 h. Realizando un análisis por XRD pudieron observar los distintos compuestos formados y sus estructuras cristalinas a las diferentes temperaturas del ensayo, que son las mostradas en la Figura 2.7.

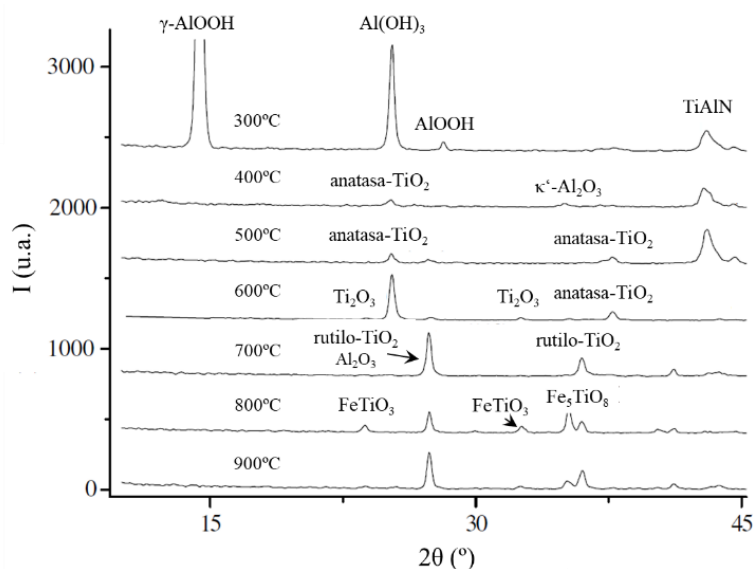


Figura 2.7. Fases que registra el recubrimiento de TiAlN a cada temperatura indicadas tras 3 h [238].

En un estudio posterior [239] estudiaron el comportamiento de los recubrimientos de TiAlN sometidos a un proceso hidrotermal a 700°C y 100 MPa durante 100 h. En este caso sólo evidenciaron la generación de la fase rutilo-TiO₂ junto a un óxido mixto Fe-Ti (Fe₅TiO₈) (que se forma según la ec. 2.5 [218]). La presencia de este último compuesto, indica que el TiAlN no ha sido capaz de frenar la difusión del O₂ de la atmósfera y/o la del hierro del sustrato a dichas condiciones de ensayo.



A finales de los años 80, comenzaron a surgir los recubrimientos en estructura multicapa base TiN [240], ya que dicha estructura alterna les confiere de una dureza superior a la de sus componentes por separado y mayor de la esperada por la ley de mezclas. Esta ley dice que la dureza es la media de las durezas conferidas por cada uno de los recubrimientos de manera independiente, teniendo en cuenta la proporción de cada uno de ellos, debido a que las intercaras de las multicapas dificultan el movimiento de las dislocaciones [125]. De los primeros sistemas multicapa TiN/MN estudiados se encuentran por ejemplo los sistemas TiN/VN [241] o TiN/NbN [242].

En las décadas posteriores las investigaciones variaron el elemento formador del nitruro y se centraron en el Cr, por su carácter anticorrosivo, aunque prosiguieron explorando variantes del TiN, como refleja la Figura 2.15. Por ejemplo, se encontró que al someter muestras de un mismo acero recubierto con CrN y TiN a 600-650°C durante 1 h las propiedades frente a la corrosión mejoraron con respecto a los sustratos desnudos, a pesar de que la dureza del recubrimiento decreció a consecuencia del aumento de la porosidad [243, 244]. Además, los recubrimientos de CrN exhibieron menor coeficiente fricción ($\mu=0.30$), mayor resistencia al desgaste y mejores resultados frente a la oxidación que los de TiN, pudiendo trabajar hasta 650°C [245]. El mecanismo de oxidación que siguen ambos recubrimientos es diferente, el TiN es controlado por la difusión de oxígeno a través de la capa de TiO_2 , mientras que la oxidación del CrN se rige por la difusión hacia afuera del Cr a través de la capa de Cr_2O_3 [246].

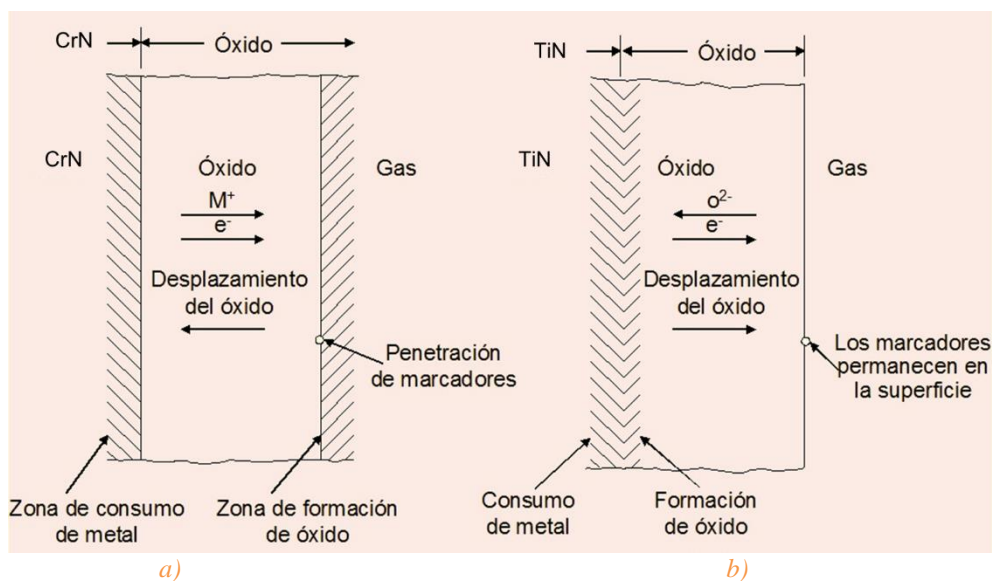


Figura 2.8. Mecanismo de oxidación del recubrimiento de a) CrN y de b) TiN [247].

Adicionalmente, se ha reportado que el principal mecanismo de degradación del CrN está relacionado con la transformación de este en Cr_2N y Cr, como muestran los resultados obtenidos por Ernst et al. [248] al realizar un análisis de difracción de rayos X (XRD) in situ a alta temperatura en atmósfera de He y con una rampa de temperatura de 20 K/min hasta llegar a los 800°C (Figura 2.9) sobre recubrimientos de CrN depositados sobre Si(100) tanto por CAE como por MS.

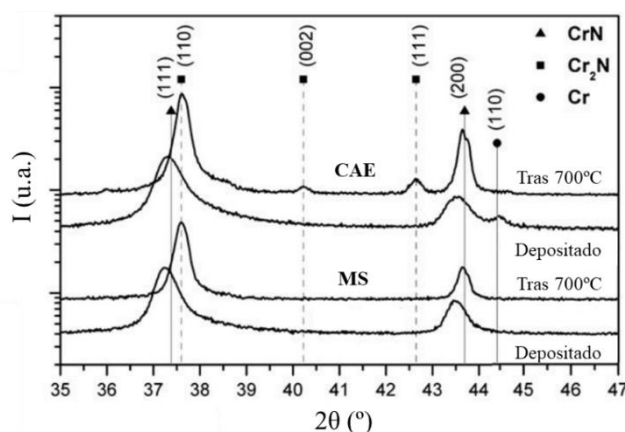


Figura 2.9. Comparativa de los difractogramas de XRD de los recubrimientos de CrN sobre silicio (100) depositados por CAE y MS tras la deposición y al ser calentados gradualmente [248].

En este mismo estudio evaluaron el mecanismo en sí mismo, al llevar a cabo ensayos de termoanálisis diferencial (differential thermo-analysis, DTA) con el material procedente de los recubrimientos de CrN depositados por cada una de las técnicas y empleando diferentes velocidades de calentamiento (ver Figura 2.10).

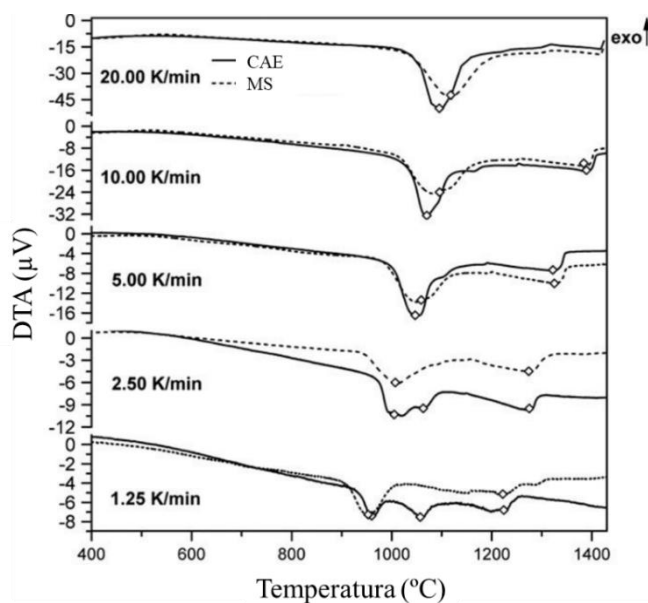


Figura 2.10. Señal del DTA para velocidades de calentamiento de 1,25 a 20 K/min-1 para el material del recubrimiento depositado por CAE y por MS. Los puntos macados ◇ indican el punto en el que tienen lugar las transformaciones endotérmicas [248]

Los resultados evidenciaron que dicha degradación está causada por transformaciones endotérmicas y que tiene lugar en dos etapas para los aplicados por MS y en tres para los de CAE. La diferencia entre ambos se encuentra en los cambios registrados a menores temperaturas cuando la rampa de calentamiento es más lenta, donde ocurre la transformación de fase del c-CrN (fcc) a h-Cr₂N (hexagonal compacta, en inglés *hexagonal close packed*, hcp). Basándose en los estudios de Andrievski et al [249], que demostraron que los recubrimientos por CAE poseen un crecimiento anormal del grano que lleva a una distribución bimodal de su tamaño a $T > 600^\circ\text{C}$ (Figura 2.11), afirmaron que la doble subetapa se debe a que primero se descomponen los granos más pequeños de c-CrN y posteriormente los de mayor tamaño. La última etapa, independientemente de la técnica de deposición empleado, es la degradación del h-Cr₂N (hcp) a Cr (cúbico centrado en el cuerpo, en inglés *body centered cubic*, bcc). Todas las etapas sufren una pérdida de N₂, tal y como se ve en las ec. 2.6 y 2.7 que tienen lugar [250]:

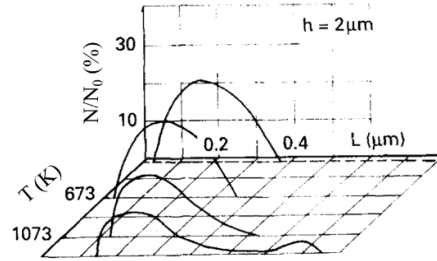
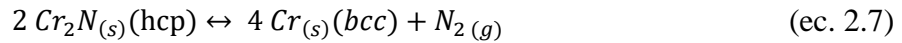
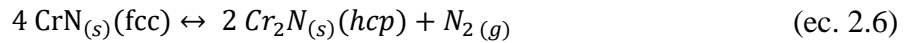


Figura 2.11. Curvas de distribución estática del tamaño de grano del recubrimientos de CrN depositado por CAE con un espesor de 2 μm a diferentes temperaturas.



En 2005, Korablov et al. [238] realizaron el primer estudio para evaluar el comportamiento de un recubrimiento de CrN en atmósfera de vapor de agua a 100 MPa y 500-950°C durante 3 h. Mediante XRD observaron la evolución de las especies presentes a cada una de las temperaturas del ensayo (ver Figura 2.7).

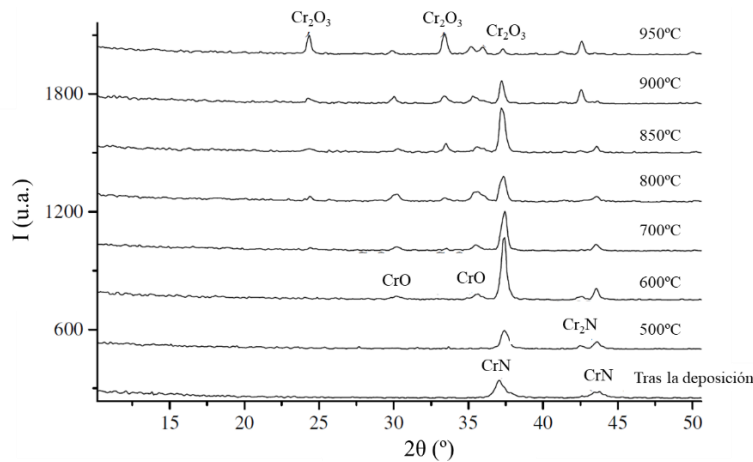


Figura 2.12. Fases cristalinas presentes en el recubrimiento de CrN a cada temperatura tras 3 h [238].

A 500°C tiene lugar el inicio de la transformación de c-CrN en h-Cr₂N, que se evidenció visualmente en las probetas por un cambio de coloración. A partir de 600°C se forma el CrO, que es un óxido inestable, y a partir de 700°C comienzan a verse máximos de difracción asociados a la cromia (Cr₂O₃), cuya proporción incrementa con el aumento de la temperatura, lo que visualmente también observaron por un cambio en la coloración.

Al igual que para el TiN, alrededor del 2000 se comenzó a estudiar el efecto de la incorporación de aluminio en la estructura cristalina del CrN. El aluminio de igual manera sustituye a los átomos de Cr en la estructura c-CrN, ya que el radio atómico del aluminio (0.121 nm) es un poco inferior al del Cr (0.139 nm). Dicha incorporación forma una solución sólida CrAlN, que conlleva una reducción de los parámetros de la red cristalina del CrN de 4.16 a 4.11 Å, dicha distorsión de la red causa un incremento de la tensión interna del recubrimiento [251].

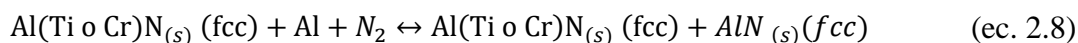
Asimismo, la incorporación de aluminio, aparte de reducir el tamaño de grano [252] y de incrementar los valores de dureza del CrN hasta un máximo de 42.5 GPa (28.5% at. de Al) por la presencia de AlN amorfo a lo largo de los límites de grano [251], modifica su orientación cristalina preferencial de (200) a (111) [252] e inhibe la formación de la fase hcp-Cr₂N [253]. El Cr₂N muestra dureza superior a las del CrN, pero es más susceptible de oxidarse y puede deteriorar la estabilidad térmica del recubrimiento [254].

El efecto también fue positivo al observarse una mayor estabilidad térmica del CrAlN (aluminio<15% at.) frente al CrN puro, por la formación capas superficiales de cromia (Cr₂O₃) y alúmina (Al₂O₃), que reducen la difusión de oxígeno hacia el sustrato [255, 256]. Según Hofmann [257], el mecanismo de formación de ambos óxidos a la vez genera una estructura de múltiples capas por un proceso interdifusional a causa de que [258]:

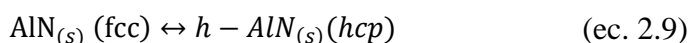
- * El Cr posee mayor movilidad, por ello su óxido superficial se genera preferentemente, a pesar de la mayor estabilidad termodinámica de la alúmina.
- * Esa capa superficial de cromia (Cr₂O₃) no permite que el aluminio difunda hacia el exterior y conlleva su acumulación en zonas inferiores.
- * Dicha acumulación de aluminio no permite que el Cr avance, lo que da lugar a la formación de óxidos mixtos.

Cuando se trataron de incorporar mayores concentraciones de aluminio buscando encontrar la óptima adición, se observó que la estructura cristalina del sistema $Al_x(Ti \text{ o } Cr)_{1-x}N$ dependía de la proporción de aluminio añadida (x), debido al límite de solubilidad del aluminio en la estructura fcc del TiN o del CrN (Figura 2.1).

Esa estructura se conserva cuando $x < 0.65$ para el $Al_xTi_{1-x}N$ y $x < 0.6-0.8$ para el $Al_xCr_{1-x}N$, aunque, resultados experimentales han evidenciado que esos contenidos de aluminio son variables en función de los parámetros de deposición y de la tecnología de deposición empleada [259]. Si se excede el límite de solubilidad tendrá lugar la descomposición isoestructural en $Al(Ti \text{ o } Cr)N$ y AlN , ambos con estructura fcc, mediante el mecanismo de degradación espinodal (ec. 2.8):



Posteriormente, como la fase fcc del AlN es metaestable terminará por transformarse en la estructura hcp tipo B4 wurtzita del AlN (h- AlN) mediante la ec. 2.9 (Figura 2.13), más estable aunque con propiedades mecánicas y tribológicas inferiores (12 GPa) [260, 261, 262].



Más tarde se probó a añadir otros aleantes que causaran endurecimiento por afino de grano (efecto Hall-Petch [125]), como silicio o niobio, con los que se consiguen aumentos en los límites elásticos y en la dureza (22 GPa y 35 GPa, respectivamente) sin añadir grandes cantidades ($< 2\%$ at.).

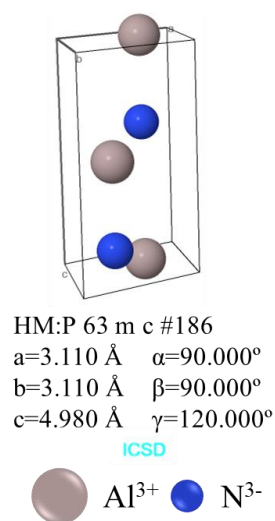


Figura 2.13. Celda unidad de la estructura cristalina del h- AlN

En el caso de la incorporación de silicio, se vio que el comportamiento de los recubrimientos de $CrSiN$ dependía directamente de la cantidad de silicio adicionada. Si la cantidad es superior al 2%at. de silicio se alcanza el umbral de saturación de dicho elemento en el nitruro, por lo que tiene lugar la formación de una matriz amorfa de nitruro de silicio ($a-Si_3N_4$), lo que otorga al recubrimiento de una mayor resistencia al desgaste (40 GPa), a la fluencia y a la oxidación ($T < 700^\circ C$) [263, 264]. En ese caso tiene lugar la coexistencia del CrN cristalino y el $a-Si_3N_4$ conformando una estructura compuesta.

Aunque, para el CrNbN no se obtuvieron valores de nanodureza tan elevados como para el CrN/a-Si₃N₄ [265, 266], si se obtuvo una mejora en la resistencia a la oxidación del CrN cuando el niobio se añade en pequeñas cantidades. En esos casos, el niobio se segrega y forma Nb₂O₅ en los bordes de grano del Cr₂O₃, por donde normalmente difunde el oxígeno, lo que reduce la velocidad de crecimiento de dicho óxido, lo que lo hace más estable. Además, la incorporación de niobio hace que los recubrimientos crezcan preferencialmente en la dirección (111), en vez de en la dirección (200) dada por el CrN [267].

Otros trabajos más recientes están relacionados con el desarrollo de recubrimientos cuaternarios de CrAl(M)N, siendo M elementos de gran tamaño como el circonio o el Y. Estos metales de transición actúan como elementos reactivos y se segregan en la interfaz recubrimiento/óxido y en los límites de grano retardando los procesos de difusión, como la descomposición del c-CrAlN en h-AlN y/o en h-Cr₂N, así como el transporte de cationes hacia el exterior. Por lo que, consecuentemente se inhibe el crecimiento de porosidad en la intercara, lo que mejora la adhesión de las capas de óxido, y por otro lado retarda el crecimiento de las capas de óxido superficiales [268, 269].

Rovere et al. [268] exploraron la influencia de la incorporación de diferentes porcentajes de itrio (0, 2, 4 u 8% at.) en la microestructura, la morfología y las propiedades mecánicas de los recubrimientos Al_xCr_{1-x}N con una relación Cr/Al~1.2. En todos los casos obtuvieron únicamente la fase fcc del CrAlN (c-CrAlN), pero al observar cambios en el parámetro de la celda, desde 4.11 Å a 4.18 Å, dedujeron que el itrio era un átomo sustitucional. Su incorporación incrementó los valores de dureza desde 31.4 a 38.1 GPa al tener lugar mecanismos de endurecimiento por solución sólida, e incluso morfológicamente provocó la obtención de recubrimientos con un crecimiento columnar más fino, por lo que favorece la renucleación durante la deposición y reduce la acumulación de estrés residual.

Un tiempo después, los mismos investigadores [269] decidieron estudiar el efecto que tenía en la resistencia a la oxidación y la estabilidad térmica a 900°C en aire tras 10 h de los mismos sistemas. Por un lado, vieron que las muestras con menor ganancia de masa y mejor estabilidad térmica fueron las que contenían un 2 y un 4% at. Esto queda reflejado en la gravimetría y en los difractogramas de XRD de la Figura 2.14.

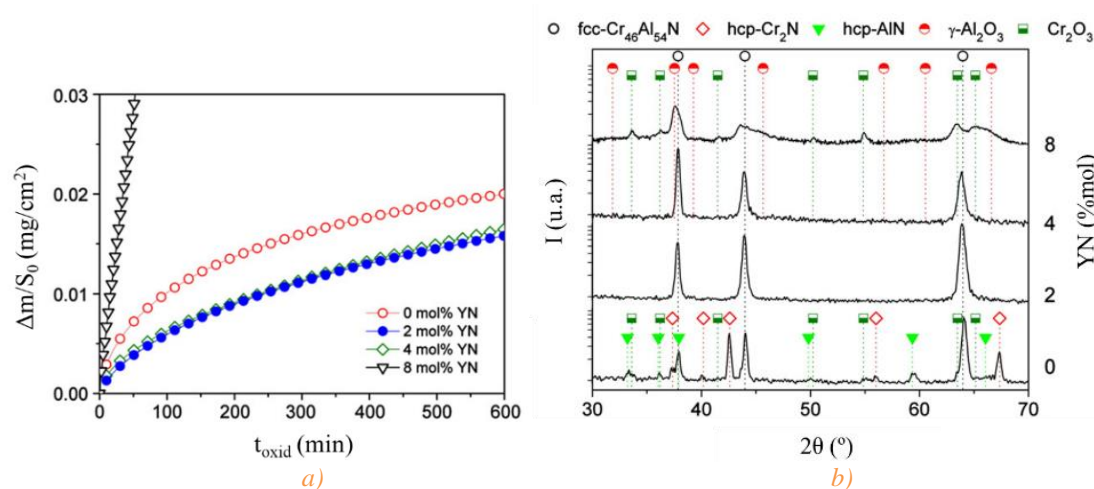


Figura 2.14. a) Curvas de la ganancia de masa frente al tiempo de oxidación y b) difractogramas de XRD de los recubrimientos CrAl(Y)N con 0, 2, 4 y 8%at. De itriotras 10 h a 900°C en aire [269].

Rojas et al. [270] introdujeron itrio o circonio (~2%at.) en recubrimientos CrAlN con una relación Cr/Al~7.6 y evaluaron su resistencia a la oxidación en aire a 1000°C. Es así como vieron que el itrio reducía la velocidad de oxidación y modificaba el crecimiento del óxido mixto Cr-Al, aunque el circonio no difundía junto al Cr y al aluminio por lo que oxidación fue más rápida.

Li et al. [271] intentaron incorporar más cantidad de circonio (hasta 29.5%at.) y concluyeron que el Zr<26.9%at. da lugar a recubrimientos estequiométricos y con alta cristalinidad, que además ofrecen buena resistencia a la oxidación a alta temperatura al formar capas protectoras de Cr₂O₃ con bajas concentraciones de óxido de zirconio (IV) (ZrO₂), cuya rápida formación llegaría a causar el fallo de la película.

Se puede concluir entonces que estos elementos en un contenido >2%at. incrementan la resistencia a la oxidación, ya que promueven un aumento de la adhesión, la densidad, el espesor y la compacidad de las capas protectoras que se desarrollan en la superficie. Este fenómeno ocurre ya que al ser dopantes por sustitución de gran tamaño pueden bloquear los caminos rápidos de difusión al segregar óxidos mixtos de cromo y aluminio en la superficie y/o en los límites de grano [270, 272].

El único estudio sobre oxidación que hay realizado en atmósfera de vapor es el reportado por Mato et al [273]. Estos autores depositaron cuatro recubrimientos CrAl(Y)N con una relación Cr/Al~5.4: dos CrAlN (uno de ellos sin capa de anclaje de CrN) y dos dopados con itrio (0.4 y 1.7%at. de Y). Tras 2000 h de oxidación a 650°C, los tres recubrimientos con capa de anclaje presentaron la formación de un óxido mixto de

Cr-Al superficial, que no evitó la oxidación del CrN de la capa de anclaje para generar un oxinitruro que sí evitó la oxidación del sustrato. A diferencia de lo observado en los estudios en aire a mayores temperaturas, los recubrimientos con adiciones de itrio mostraron peores comportamientos frente a la oxidación en vapor que los CrAlN. Sin embargo, un análisis más exhaustivo demostró que efectos estructurales de los recubrimientos enmascararon los de composición, por ello no se pudieron extraer conclusiones significativas.

También se ha probado a incorporar Si, ya que posee el mismo efecto endurecedor que los nombrados anteriormente. Además, mejora la estabilidad térmica del CrAlN al inhibir la formación del Cr₂N y por tanto la pérdida de N₂ [253, 274]. Otros autores reportaron los efectos beneficiosos, como que reduce la difusión de C procedente del acero hacia el la interfaz recubrimiento-sustrato, menoscabando las propiedades mecánicas del sustrato [275] y retrasando la formación de h-AlN [274]. Sin embargo, dependiendo del contenido de silicio y de la técnica de deposición utilizada, tendrá lugar la formación de una solución sólida de sustitución de silicio en la estructura CrAlN o la generación del nitruro de silicio amorfo (a-Si₃N₄) a lo largo de los límites del grano [276], dando lugar a una estructura nanocompuesta que incrementa los valores de dureza del recubrimiento [277].

Estudios previos han estudiado la estabilidad térmica y la resistencia a la oxidación de recubrimientos monocapa de Cr_{1-x}(AlSi)_xN en aire a elevadas temperaturas. Por ejemplo, Chang et al. [253] oxidaron un recubrimiento Cr_{0.38}Al_{0.56}Si_{0.06}N (donde x=0.62) depositado por CAE durante 2 h. Los resultados obtenidos mostraron el desarrollo de los óxidos protectores procedentes de los elementos que conforman el nitruro (Al₂O₃, Cr₂O₃, and SiO₂), obstaculizando la difusión del O en el interior del recubrimiento y causando la reducción del tamaño de grano, así como la inhibición de la formación del Cr₂N.

Chen et al. [278, 279] confirmaron la presencia de esos mismos óxidos cuando evaluaron el comportamiento del recubrimiento Cr_{0.45-0.42}Al_{0.38}Si_{0.17-0.20}N (donde x=0.55-0.58) a 1000°C durante 2 h. Además, observaron que a mayor proporción de silicio menor es la penetración del O en el recubrimiento y más baja es la velocidad de oxidación del Si₃N₄, que es el paso limitante del proceso de oxidación. Sin embargo, Polcar et al. [280] encontraron que el recubrimiento Cr_{0.49}Al_{0.48}Si_{0.06}N (donde x ≥ 0.48) exhibió una mayor

resistencia a la oxidación, pero una baja estabilidad térmica del CrAlN a causa de su transformación a Cr₂N por encima de 900°C.

En los últimos años también se han ampliado los estudios acerca de los sistemas con arquitectura multicapa, superred y nanocompuesto, ya que han reportado mejores propiedades mecánicas y tribológicas [281, 282, 283], así como mayor estabilidad térmica y resistencia a la oxidación [284, 285], que los recubrimientos monocapa. Según Abadías et al. [286], las intercaras existentes en las estructuras multicapa, cuyo período de bicapa está entre 2 y 5 nm, actúan como barreras frente al movimiento de las dislocaciones y/o dificulta la propagación de grietas, es decir, disminuyen la propagación de grietas, pero además también se consiguen menores tamaños de grano, lo que se traduce en un aumento del límite elástico y de un incremento en la dureza.

Por ejemplo, Kim et al. [287] depositaron recubrimientos multicapa de CrN/AlSiN con 4.6-18.2%at. silicio, cuyas capas de AlSiN están constituidas principalmente por la fase α -Si₃N₄ y una cantidad relativamente pequeña de fase h-AlN. El recubrimiento con mayor contenido de silicio mostró una gran estabilidad térmica después de 30 min a 900°C, ya que no se observaron crecimiento de óxidos de cromo. En un estudio anterior [288], destacaron la gran resistencia a la oxidación a 900°C del recubrimiento multicapa CrSiN/AlN en comparación con las monocapas de CrN y de CrSiN. Los autores atribuyeron dicho comportamiento a la formación de una barrera de oxidación densa y estable conformada por Al₂O₃, Cr₂O₃ y α -SiO₂ en la multicapa, lo que retarda la difusión del oxígeno en el recubrimiento. La presencia de estos óxidos protectores parece evitar la oxidación de los recubrimientos, al igual que se ha observado para las monocapas.

En cuanto a la estabilidad térmica, Ho et al. [289] reportaron la formación de Cr₂N en un recubrimiento multicapa CrN/AlSiN calentado en N₂ a 800°C. Mientras que, Zhang et al. [290] identificaron su formación en recubrimientos superred CrAlN/AlSiN calentados a 700°C en vacío.

La Figura 2.15 recoge la evolución de los recubrimientos duros de nitruros metálicos depositados por PVD a lo largo de los últimos 50 años.

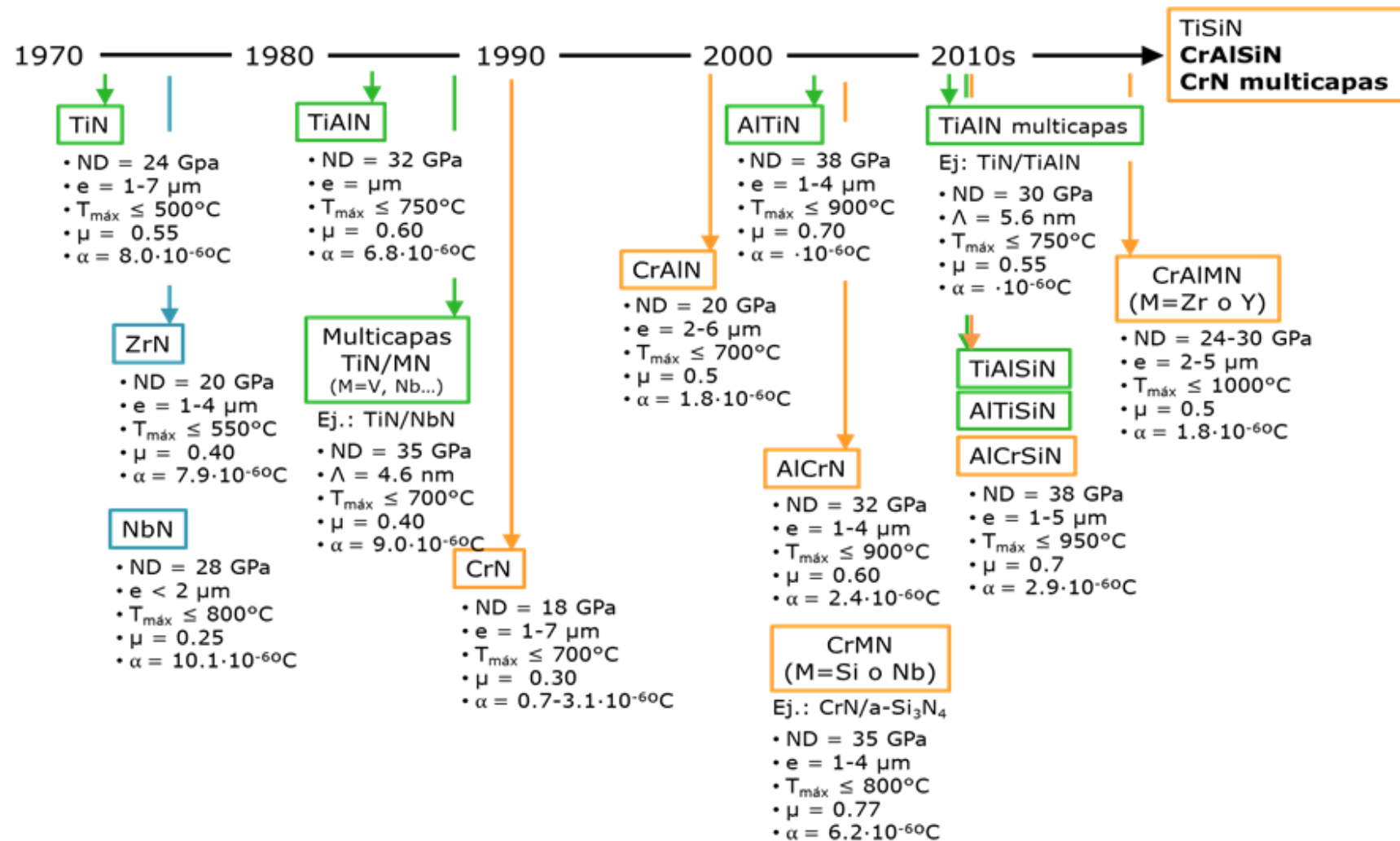


Figura 2.15. Evolución de los recubrimientos duros basados en nitruros. ND es la nanodureza del recubrimiento, e su espesor total, Λ el espesor de la bicapa en el caso de recubrimientos multicapa, $T_{\text{máx}}$ la temperatura máxima de trabajo, μ el coeficiente de fricción y α el coeficiente de expansión térmica

2.1. Vigilancia tecnológica: últimos 10 años

La vigilancia tecnológica se define según la norma UNE 16006 [291] como el “proceso organizado, selectivo y permanente de captar información sobre ciencia y tecnología, para seleccionarla, analizarla, difundirla y comunicarla con el fin de convertirla en conocimiento para tomar decisiones con menor riesgo y poder anticiparse a los cambios”. Por tanto, el llevar a cabo una vigilancia tecnológica continuada ayuda a identificar los riesgos y las oportunidades, para evitar o reducir las posibles sorpresas tecnológicas y realizar una planificación estratégica propicia, donde se identifiquen los posibles nuevos mercados de actuación, para llegar a ser más competitivos. Además, también se identificarán los competidores o socios en potencia, al evaluar sus fortalezas y debilidades, lo que indirectamente ayudará a elucidar las propias [292].

Por lo que es de gran relevancia adelantarse a los hechos y evaluar el estado del mercado tecnológico de los recubrimientos duros basados en nitruros, tanto en el ámbito de las publicaciones científicas como en el de las patentes, y más teniendo en cuenta la gran evolución que han mostrado a lo largo de los últimos 50 años. Razón por la que en este apartado se ha querido conocer el grado de interés que existe en la actualidad, y por ello la búsqueda bibliográfica se ha restringido a los últimos 10 años.

2.1.1. Artículos científicos

Dado que la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT), gestiona las licencias de las dos principales bases de datos mundiales de referencias bibliográficas y citas de publicaciones científicas como son Web of Science o Scopus, se comenzó buscando en ambas “*nitride coating PVD*”, limitando el período a 2008-2018 y el tipo de documento a artículos. Se obtuvieron 756 y 729 resultados, respectivamente, por lo que se decidió emplear la fuente Web of Science al encontrar un mayor número de contribuciones [293, 294].

Dichas contribuciones se distribuyen a lo largo del período evaluado tal y como muestra la Figura 2.16, donde puede analizarse que ha habido una tendencia ascendente en el interés científico de los recubrimientos basados en nitruros que han sido depositados por PVD en los últimos 6 años. Además, recientemente (2017) se ha registrado el mayor registro de artículos publicados, un total de 91, seguido por 2014, 2013 y 2016 (82, 81 y 80, respectivamente). Estos números son indicativos de que el estudio de este tipo de recubrimientos es de gran interés actualmente.

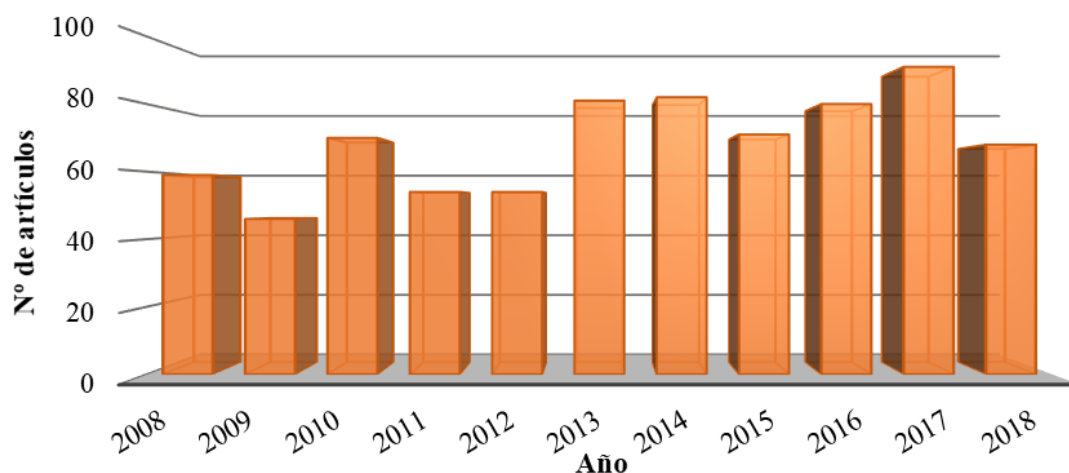


Figura 2.16. Gráfico del número de artículos publicados sobre “nitride coating PVD” por año [293].

Las 756 publicaciones provienen de diferentes regiones del mundo, tal y como refleja el gráfico de la Figura 2.17. Las regiones que más han contribuido han sido China y Alemania, entre ambas suman más del 25% del total. La contribución de España es de un 4%.

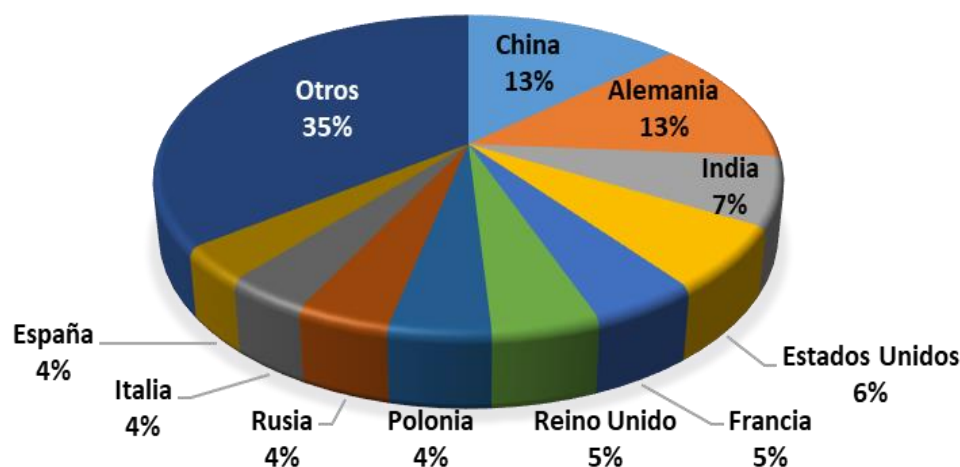


Figura 2.17. Gráfico circular del número de artículos publicados sobre “nitride coating PVD” por región durante el período 2008-2018 [293].

Al igual que sucedía en la distribución por regiones, los artículos se han publicado en una amplia variedad de revistas científicas (ver Figura 2.18). La revista que ha reportado el mayor número de publicaciones, con diferencia (30%), sobre este tipo de recubrimientos es Surface & Coating Technology, cuyo factor de impacto para el año 2017 fue 2.906 y pertenece al cuartil Q1. Seguido de otras revistas conocidas como Wear (2.96; Q1), Thin Solid Films (1.939; Q2) y Applied Surface Science (4.439; Q1) [295].

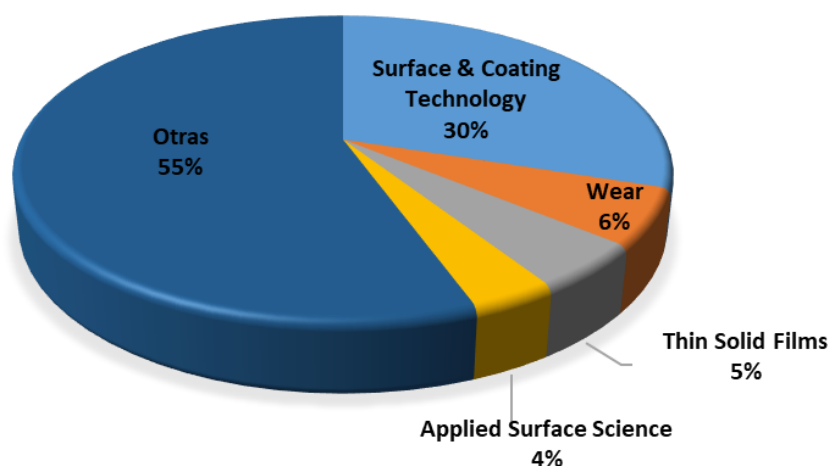


Figura 2.18. Gráfico circular del número de artículos publicados sobre "nitride coating PVD" por revistas durante el período 2008-2018 [293].

Dado que la búsqueda por "nitride coating PVD" es muy amplia y que, de todos los recubrimientos duros combinados con un único elemento, el CrN es el que ha reportado mejores resultados frente a la oxidación corrosión en ambientes agresivos, tal y como se ha apuntado en el apartado anterior, realizó una búsqueda focalizada en ese sistema ("CrN coating PVD") con las mismas restricciones anteriores.

En ese caso se han encontrado un total de 475 artículos publicados, los cuales se distribuyen a lo largo de los 10 últimos años como indica la Figura 2.19. Se puede ver que la mayor contribución, aunque no por mucha diferencia, tuvo lugar durante el año 2017 (56 artículos), seguido de 2018 (52) y 2014 (50).

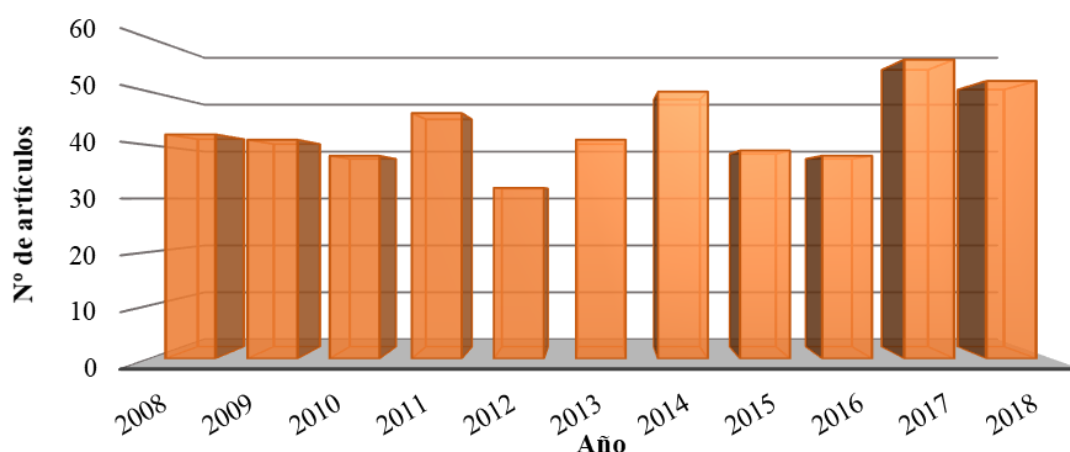


Figura 2.19. Gráfico del número de artículos publicados sobre "CrN coating PVD" por año [293].

La distribución por regiones de las publicaciones relativas a “CrN *coating* PVD”, tienen una distribución semejante a la encontrada para la búsqueda general sobre “*nitride coating* PVD” (Figura 2.20), en cuanto a que los dos países que más contribuyen son China (12%) y Alemania (11%), pero en este caso le siguen muy de cerca Polonia (10%) e Italia (8%). España contribuyó con un 6%.



Figura 2.20. Gráfico circular del número de artículos publicados sobre “CrN *coating* PVD” por región durante el período 2008-2018 [293].

Las principales revistas en las que se han publicado estos 475 artículos, son las mismas que para la búsqueda general anterior (Figura 2.21).

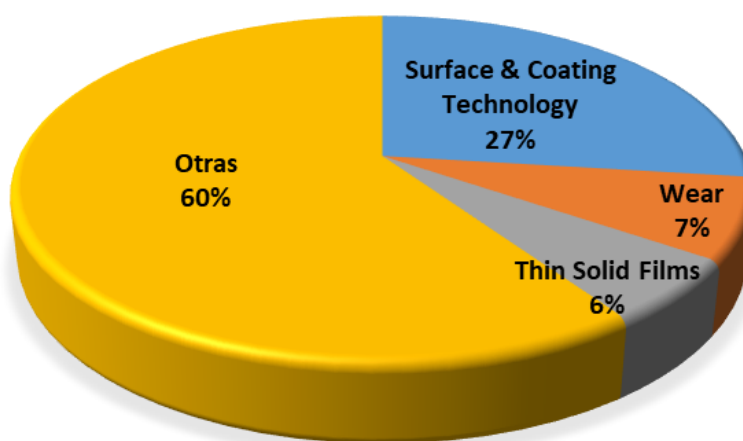


Figura 2.21. Gráfico circular del número de artículos publicados sobre “CrN *coating* PVD” por revistas durante el período 2008-2018 [293].

También se buscó por los sistemas basados en CrN con adiciones de los elementos principales que se han ido incorporando al sistema a lo largo de la historia, como “CrN

coating PVD Al”, “CrN *coating* PVD Si”, “CrN *coating* PVD Y”, “CrN *coating* PVD Zr” o CrN *coating* PVD Nb”.

La Figura 2.22 muestra la comparativa de los resultados obtenidos para dichas búsquedas. De dicha imagen se extrae que los dos sistemas más estudiados en los últimos 10 años han sido los que poseen incorporación de aluminio y/o de silicio con un total de 91 y 60 artículos publicados. Además, llama la atención el número de artículos publicados en 2017 (5 artículos) acerca del “CrN *coating* PVD Zr”.

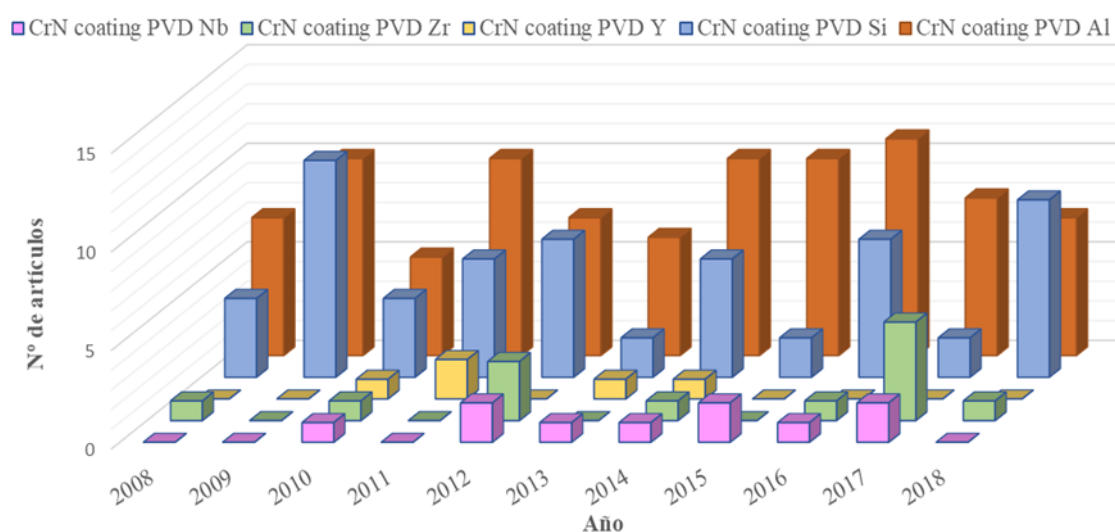


Figura 2.22. Gráfico comparativo del número de artículos publicados sobre los sistemas base CrN con adiciones de aluminio, silicio, itrio, circonio y/o niobio por año [293].

Ya se sabe que los recubrimientos duros disponen de buenas propiedades mecánicas y tribológicas, así como de buena protección frente a la oxidación a elevadas temperaturas, y por ello se emplean ampliamente como recubrimientos en herramientas de corte. Pero en los últimos tiempos se está investigando su acción en otros medios más agresivos, como la exposición a atmósferas de vapor supercrítico, por ello se ha decidido incluir a las búsquedas anteriores las palabras “*oxidation high temperature*” con el fin de únicamente ver los resultados de aquellos artículos que han ensayados este tipo de recubrimientos base CrN con la incorporación de elementos que puedan mejorar su resistencia a la oxidación. Dichos resultados son los recogidos en la Tabla 2.1.

CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE: Recubrimientos base nitruro

Tabla 2.1. Artículos publicados entre 2008-2018 sobre la oxidación a alta temperatura de los sistemas base CrN con adiciones de aluminio, silicio, itrio, circonio y/o niobio [296].

Año	Título	Recubrimiento Sustrato	Deposición Condiciones de oxidación	Resultados
2009	<i>Tribological Performance of CrAlSiN Coatings at High Temperatures</i> [297]	CrAlN y CrAlSiN WC	Evaporación por arco catódico Aire; T_{amb} -1000°C	Excelente estabilidad térmica y resistencia a la oxidación, pero mal comportamiento en las pruebas de desgaste en caliente
2009	<i>Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc</i> [298]	TiN, CrN, TiAlN y CrAlN Acero inoxidable	Evaporación por arco catódico Aire; 500-1000°C 1 h	Base Cr mejor resistencia a la oxidación que los base Ti. El CrAlN evidenció una velocidad de oxidación más lenta que la del CrN
2009	<i>Oxidation and tribo-oxidation of nanocomposite Cr-Si-N coatings deposited by a hybrid arc/magnetron process</i> [299]	CrN, Cr ₂ N, CrN/SiN y Cr ₂ N+Si Acero M2	Evaporación por arco catódico (+Pulverización catódica; Si)	La adición de Si hace que el CrN pierda la estructura columnar, es decir, lo dota de mayor resistencia mecánica y a la oxidación. En el Cr ₂ N+ Si, el Si se encuentra como solución sólida
2010	<i>Novel CrAlYN/CrN nanoscale multilayer PVD coatings produced by HiPIMS//Unbalanced MS technique for environmental protection of γ-TiAl alloys</i> [300]	CrAlYN/CrN Ti-45Al-8Nb	HiPIMS Aire; 750°C 1000 h	Las probetas recubiertas mostraron 4 veces menos ganancia de masa que el sustrato solo
2011	<i>Study of the adhesion and the thermal stability of CrN and CrAlN thin films</i> [301]	CrN y CrAlN Si	Pulverización catódica N ₂ ; 600, 700, 800 y 1000°C	CrAlN presentó mayor estabilidad térmica que el CrN, que a $T > 700^\circ\text{C}$ comenzó a transformarse en Cr ₂ O ₃
2012	<i>Synthesis and properties of Cr-Al-Si-N films deposited by hybrid coating system with high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) and DC pulse sputtering</i> [302]	CrAlSiN AISI 304	Pulverización catódica +HiPIMS Aire; 900-1000°C 1 h	CrAlSiN formado por nanocristales de (Cr,Al)N en una matriz amorfa de Si ₃ N ₄ , obteniéndose una mejor resistencia a la oxidación que para el CrN
2014	<i>Long-term high temperature oxidation of CrAl(Y)N coatings in steam atmosphere</i> [273]	CrAlN y CrAlYN (capa adhesión: CrN) Acero P92	Pulverización catódica Vapor de agua; 650°C 2000 h	Ambos recubrimientos desarrollan en superficie una capa de óxido Al-Cr, pero la capa de CrN se oxida para dar CrON que protege al sustrato
2018	<i>Thermal-induced blister cracking behavior of annealed sandwich-structured TiN/CrAlN films</i> [303]	TiN/CrAlN Acero rápido y Si	Pulverización catódica Aire 800-1000°C (cada 100°C) 1 h	Ampollamiento de la superficie del recubrimiento que aumenta con la temperatura. A partir de los 900°C, dichas ampollas se comienzan a agrietar, pero no el resto de la superficie

2.1.2. Patentes

Para realizar el estudio acerca de las patentes publicadas se consultaron diferentes bases de datos online de patentes como Web of Science, la Oficina Española de Patentes y Marcas (OEPM) o la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (WIPO) PATENTSCOPE, mediante el uso de palabras clave como “*coating*”, CrAlN, “*nitride*” o “PVD”. Finalmente, se ha optado por mostrar los datos procedentes de la WIPO por ser la más completa de todas las mencionadas con anterioridad.

Las búsquedas para “*Front page: nitride coating PVD*” han permitido identificar 168 patentes registradas en los últimos diez años. Analizando la Figura 2.23, que muestra su distribución por año de publicación, no puede decirse que exista una tendencia clara en su evolución, pero llama la atención que tanto en 2008, año en el que comenzó la crisis económica a nivel mundial, como en los años de inicio de este estudio (2014-2015) se han registrado el mayor número de ejemplares publicados [296].

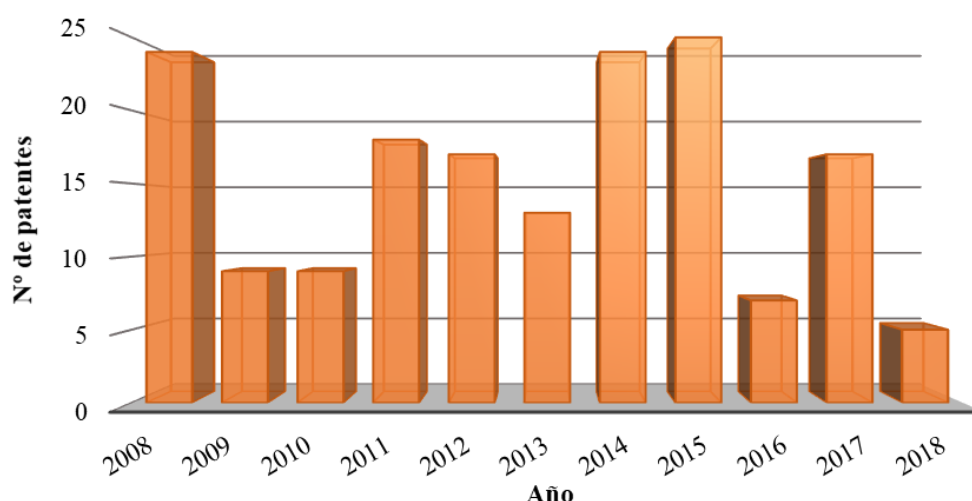


Figura 2.23. Gráfico del número de patentes publicadas sobre “*nitride coating PVD*” por año [296].

Las 168 patentes encontradas en la búsqueda están protegidas en diferentes regiones, tal y como esquematiza la Figura 2.24 [296]. Actualmente, el tratado de cooperación en materia de patentes (PCT) permite proteger una invención bajo patente en muchos países al mismo tiempo. Para ello, aquellas personas físicas o entidades que dispongan de la nacionalidad o sean residentes en los Estados Contratantes del PCT podrán de presentar una solicitud “internacional” de patente [304]. A día de hoy, suman un total de 152 Estados Contratantes [305].

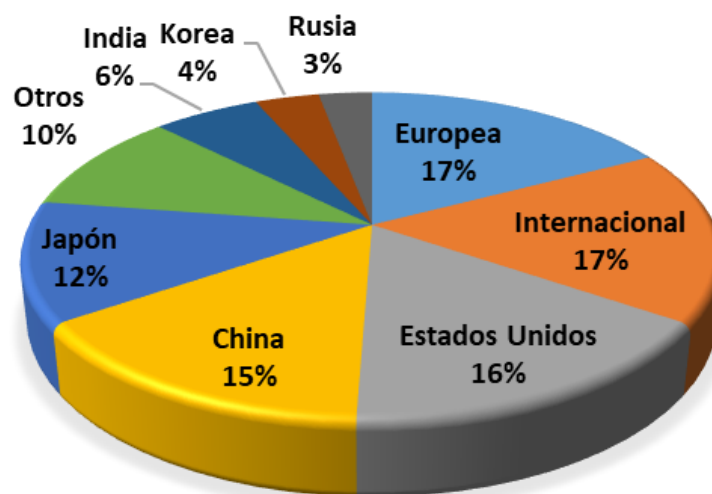


Figura 2.24. Gráfico circular del número de patentes publicadas sobre "nitride coating PVD" por región durante el período 2008-2018 [296].

Tal y como manifiesta la Figura 2.25, que muestra las principales empresas que han contribuido en mayor grado a la publicación de patentes en el período evaluado, la mayor parte de las patentes publicadas provienen de empresas europeas de ingeniería en herramientas, tecnología de materiales, minería y construcción, como Sandvik Intellectual Property AB (Suecia) u Oerlikon Surface Solutions AG (Suiza) [296].

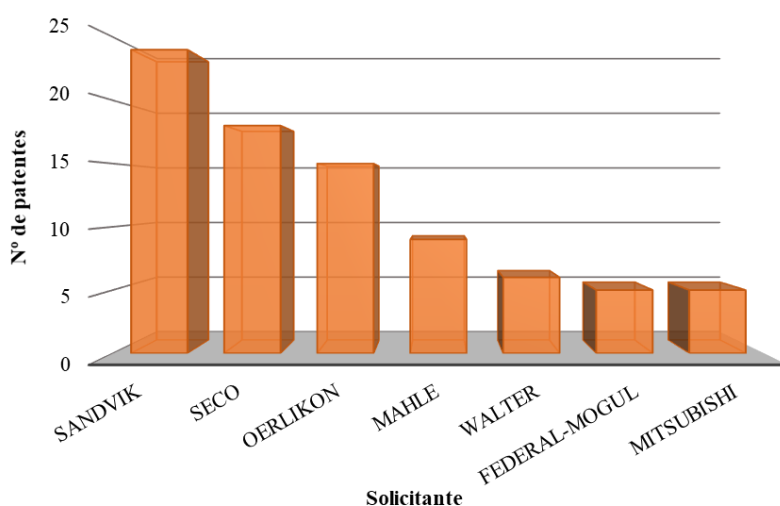


Figura 2.25. Gráfico del número de patentes publicadas sobre "nitride coating PVD" por las principales empresas que han contribuido durante el período 2008-2018 [296].

Durante este último año 2018, las patentes que se han registrado provienen de empresas de Japón (Tungaloy Corporation), de EE.UU. (Applied Materials Inc.) y de Israel (Mis Impalnts Technologies Ltd.), tal y como expone la Tabla 2.2 [296].

Tabla 2.2. Patentes publicadas en 2018 al buscar por “nitride coating PVD” [296].

Código de publicación	Fecha de publicación	Título	Solicitante
US20180049848	22.02.2018	Dental Scan Post and Manufacturing Process Thereof	Mis Implants Technologies Ltd.
US20180016678	18.01.2018	Multi-layer Coating with Diffusion Barrier Layer and Erosion Resistant Layer	Applied Materials, Inc.
WO/2018/013909	18.01.2018	Multi-layer Coating with Diffusion Barrier Layer and Erosion Resistant Layer	Applied Materials, Inc.
US20180009040	11.01.2018	Cutting Tool	Tungaloy Corporation
EP3263250	03.01.2018	Cutting Tool	Tungaloy Corporation

Las búsquedas para “*Front page: CrN coating PVD*” se han mostrado 29 resultados. Siendo 2017 el año en el que más patentes han sido publicadas (Figura 2.26). Todas ellas han sido solicitadas por empresas chinas y para ser protegidas en su propio país.

A su vez también se realizó el mismo tipo de búsqueda con “*Front page: CrAlN coating PVD*” para la cual se obtuvieron 15 resultados, de los cuales la inmensa mayoría son coincidentes con los encontrados para “*Front page: CrN coating PVD*” (Figura 2.26). Sin embargo, para búsquedas más concretas como CrAlSiN, CrAlYN y CrAlZrN no se han hallado patentes publicadas hasta la fecha [296].

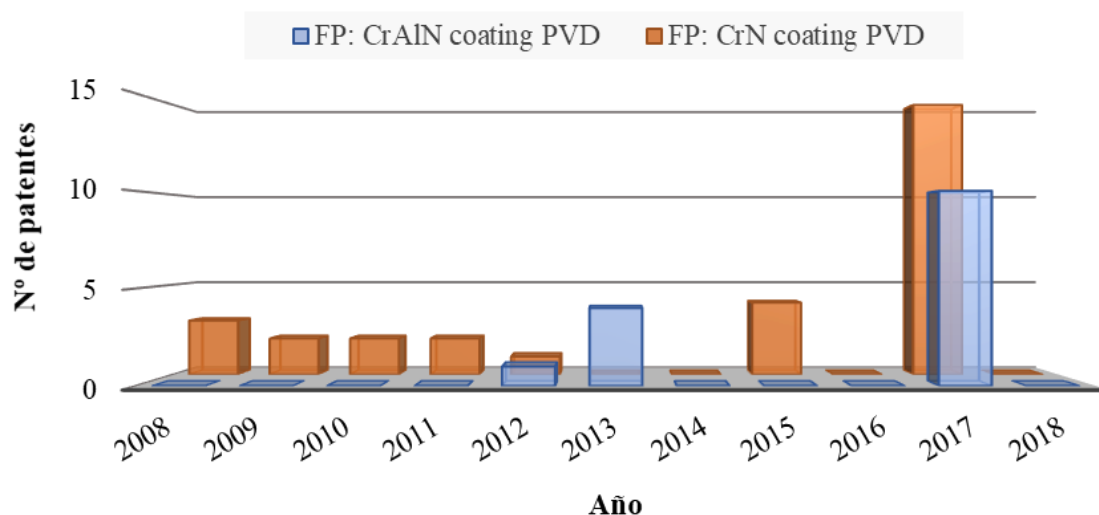


Figura 2.26. Gráfico comparativo del número de patentes publicadas sobre “CrN coating PVD” (naranja) y “CrAlN coating PVD” (azul) por año [296].

La patente coincidente de 2012, solicitada por la Dongguan University of Technology, describe el proceso de deposición de capas múltiples nanoestructuradas, que consiste en la adecuación de la superficie del sustrato (tratamiento previo,

precalentamiento y limpieza superficial) y en la formación de tres capas de nitruros metálicos (TiN/ TiN+CrN/ CrAlN con espesores aproximados de 5-10%, 55- 75% y 15-40% del total, respectivamente), variando la presión de la cámara, la intensidad, el voltaje y el tiempo de los pulsos de corriente.

En 2017, se publicaron 10 patentes coincidentes, 9 de ellas procedentes de Naxau New Materials Corporation. Además todas consisten en aplicar un recubrimiento duro y nanométrico, que puede contener uno o varios sistemas (CrAlN, CrN, AlTiN, TiAlCrN, TiSiN, TiSiAlN y TiAlWN), a diferentes utillajes de uso médico, como en la cabeza de un bisturí o un taladro óseo [296].



OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

En este tercer capítulo se fundamentan y se plantean los objetivos generales y específicos que se han querido alcanzar a lo largo de esta tesis doctoral, así como la metodología y el plan de trabajo seguidos para lograr aportar medidas frente a las diversas problemáticas planteadas.

3.1. Objetivo principal

Teniendo en cuenta todo lo descrito en los capítulos anteriores, se ha deducido que los recubrimientos basados en nitruros pueden ser una buena opción para su utilización en turbinas de vapor, ya que presentan ciertas ventajas frente a los recubrimientos actualmente empleados (difusivos o barreras térmicas).

Primeramente, la deposición de capas de nitruros mediante la técnica de deposición física de vapor (PVD) no altera las propiedades mecánicas de los sustratos, porque al ser recubrimientos superpuestos no interaccionan químicamente con ellos, a diferencia de los recubrimientos difusivos que sí lo hacen, y las temperaturas que alcanza el sustrato durante la deposición bajo dicha técnica son inferiores a la temperatura de austenización de los aceros. Asimismo, los nitruros pueden aplicarse en una mayor gama de composiciones y con una porosidad inferior que los recubrimientos difusivos y no reducen tanto la conductividad térmica de material base como las barreras térmicas. También pueden ser aplicados con espesores muy inferiores a los reportados por los otros dos tipos de recubrimientos comercialmente empleados, por lo que no implicarían la modificación del diseño de las turbinas de vapor ni de los componentes que necesiten ser recubiertos.

Además, han mostrado tener excelentes propiedades tribológicas, que le otorgarían una buena resistencia a la erosión, causada por el choque de partículas o de gotas de agua, a la que se ven sometidos especialmente los álabes de la turbina. Por otro lado, al ser compuestos cerámicos poseen una elevada resistencia a las elevadas temperaturas, por ello se han estudiado con el objetivo de evaluar su resistencia a la oxidación en aire, habiéndose demostrado experimentalmente que son capaces de trabajar esas temperaturas.

Sin embargo, existe una limitada información cuando la oxidación tiene lugar en atmósferas agresivas que contienen vapor de agua, siendo este un tema de gran interés para la industria energética. Considerando la problemática del sector a causa de la necesidad de reducir la emisión de gases de efecto invernadero como el CO₂. Por ello la tendencia seguida por las plantas termoeléctricas ha sido y es la de elevar las condiciones de temperatura y presión del vapor de agua que mueve los álabes de las turbinas de vapor. Turbinas que han de ser construidas con materiales de altas prestaciones y de elevado coste (aceros austeníticos o las aleaciones base Ni).

Por ello, el objeto fundamental de este trabajo ha sido buscar una alternativa viable al empleo de esas aleaciones, que elevan en gran medida la cuantía de las instalaciones de las futuras plantas generadoras de energía que operarán a 650°C y 37.5 MPa. La alternativa que se ha propuesto ha sido emplear un acero ferrítico/martensítico (9% Cr) recubierto con diferentes sistemas basados en nitruros, para modificar su superficie y mejorar drásticamente su limitada resistencia a la oxidación por encima de los 625°C.

Para abordar dicho objetivo, se ha decidido estudiar el comportamiento de tres bloques de recubrimientos con una base común, que es el CrN, pero con la adición de distintos elementos que puedan mejorar su resistencia a la oxidación por diversas vías y arquitecturas, tal y como puede verse en la Figura 3.1.

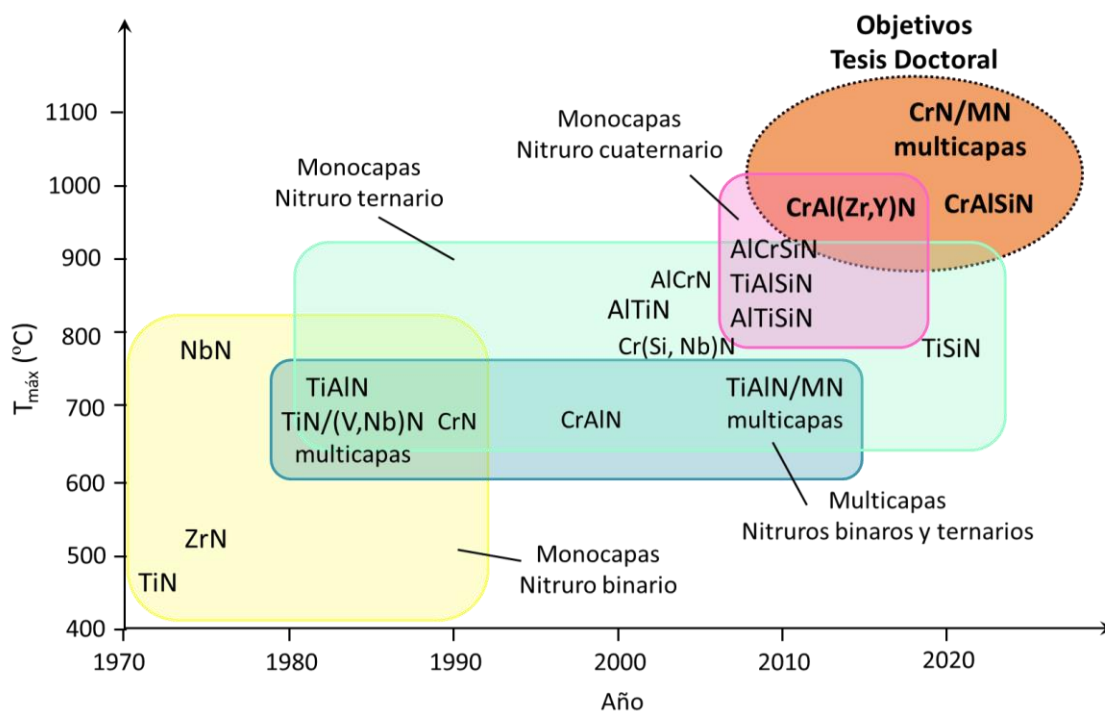


Figura 3.1. Evolución de los recubrimientos basados en nitruros respecto a su temperatura máxima de operación ($T_{máx}$) y aquellos que se van a estudiar en esta Tesis Doctoral.

Estos tres bloques de recubrimientos (CrAlSiN, CrAl(Y,Zr)N y CrN/NbN) son los que resisten las mayores temperatura de oxidación en aire. Por añadidura, todos ellos han mostrado buenas propiedades mecánicas y tribológicas, así como, elevada estabilidad térmica y adecuada resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas en otros medios más agresivos. Todo parece indicar que su comportamiento pueda ser adecuado para recubrir los componentes de las futuras plantas de generación eléctrica que estén en contacto con el vapor de agua.

Concretamente, se han elegido los siguientes sistemas de recubrimientos, con diferentes mecanismos de protección:

- * **Monocapa CrAlSiN:** posee tres elementos altamente pasivables que pueden generar capas de óxidos superficiales de elevado carácter protector frente a la difusión de las especies de la atmósfera de vapor de agua.
- * **Multicapas CrAlN/CrAlSiN y CrN/CrAlSiN:** ambos recubrimientos poseen exactamente los mismos recubrimientos pasivables que el sistema anterior, pero además se han depositado en arquitectura de multicapa, por lo que sus capas alternas podrían ofrecer de una mayor resistencia al crecimiento de grietas en caso de verse sometidos a choques térmicos o a deformaciones volumétricas a causa de las transformaciones de fases que puedan tener lugar.
- * **Monocapa CrAl(Y,Zr)N:** estos sistemas poseen dos elementos pasivables, pero además incorporan elementos sustitucionales de gran tamaño que en ensayos realizado el aire, se ha demostrado que se posicionan en los límites de grano, lo que impide o retarda la difusión de las especies del medio de oxidación hacia el interior del recubrimiento.
- * **Superred CrN/NbN:** la acción de este sistema frente a la oxidación es semejante al de las multicapas con elementos pasivables, pero en este caso las capas alternas son de tamaño nanométrico. Como se ha visto las arquitecturas superred poseen aún mejores propiedades que las multicapas en sí mismas, debido al gran número de intercaras que presentan.

3.2. Objetivos específicos

Con el fin de explorar al máximo las posibilidades que ofrecen los diferentes sistemas de recubrimientos planteados, surgió la idea de estudiar también la influencia de diferentes parámetros que puedan ser relevantes desde el punto de vista de la resistencia a la oxidación, como:

- * **La preparación superficial del sustrato:** es relevante a la hora de obtener un buen anclaje mecánico de las partículas evaporadas y depositadas por PVD sobre la superficie del sustrato, por lo que es fundamental para la buena adhesión del sistema recubrimiento/sustrato.

Como se ha visto en el primer capítulo, la preparación superficial de los sustratos previa a la deposición en fase vapor es esencial para obtener recubrimientos con excelentes propiedades, ya que estos reproducen el estado superficial del material sobre el que se depositan debido al poco espesor que presentan (2-10 μm), y a su vez condiciona el grado de adhesión en la interfaz recubrimiento-sustrato. En consecuencia, este parámetro es uno de los objetivos específicos de estudio de esta Tesis.

- * El empleo de **diferentes técnicas de PVD**, individualizadas o combinadas: cada técnica de deposición posee sus propias ventajas e inconvenientes en función de las características finales que se quieran obtener del sistema recubrimiento-sustrato, así como de la aplicación para la que quieran ser empleados.
- * La **adición de Si, Y, Zr o Nb** al CrAlN: estos elementos han incrementado considerablemente la temperatura máxima de operación reportada para el CrAlN. Cada uno de ellos sigue una vía para incrementar la estabilidad térmica y/o la resistencia a la oxidación, ralentizando la interdifusión de las especies de la atmósfera hacia el interior del sistema y de las provenientes del sustrato hacia el exterior. Por un lado, el silicio y el niobio son elementos formadores de óxidos protectores, al igual que el Cr y el aluminio. Por otro lado, el itrio y el circonio se segregan en la intercara recubrimiento/óxido y en los límites de grano del recubrimiento.
- * La **relación Cr/Al**: dado que si se sobrepasa el límite de solubilidad del aluminio en la estructura cristalina del CrN puede tener lugar la descomposición espinodal, que daría lugar a la precipitación de la fase AlN. Primeramente, esa fase mantendría la misma estructura cristalina que el CrN (fcc tipo B1 NaCl), pero al ser metaestable terminaría por transformarse a su fase hexagonal tipo B4 wurzita, que posee inferiores propiedades mecánicas y tribológicas.
- * La **arquitectura del recubrimiento**: monocapa, multicapa o superred. Estas dos últimas configuraciones han mostrado mejores propiedades mecánicas y tribológicas, así como mayor estabilidad térmica y resistencia a la oxidación en aire que los recubrimientos aplicados en monocapa.

- * **Espesor de la bicapa dentro de la multicapa:** los recubrimientos multicapa, en general, han mostrado un aumento de la resistencia mecánica y frente a la oxidación, debido a que cada una de las intercaras actúan como barrera frente a la interdifusión de especies. En consecuencia tanto el número de bicapas y su espesor pueden tener un papel relevante.

3.3. Plan de trabajo

El plan de trabajo seguido en este estudio se ha dividido en seis etapas claramente diferenciadas (véase Figura 3.2), que han requerido una metodología específica y necesaria para elucidar y comparar el comportamiento de cada uno de los sistemas que se han depositado sobre el acero P92, con el fin de lograr una buena resistencia a la oxidación a las condiciones de operación de las futuras plantas de generación eléctrica, y poder así reducir el coste de la inversión inicial.

ETAPA 1	SELECCIÓN: MATERIAL BASE RECUBRIMIENTOS	<ul style="list-style-type: none"> * Problemática del sector * Búsqueda periódica de bibliografía y patentes * Revisión del fundamento teórico relacionado 	Acero P92 Nitruros base CrN
ETAPA 2	DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR PVD	<ul style="list-style-type: none"> * Preparación superficial del sustrato * Técnicas de deposición: CAE, MS-DC pulsada, MS-MF y/o HiPIMS * Arquitecturas: monocapa, multicapa y superred 	CrAlSiN CrAl(Y, Zr)N CrN/NbN
ETAPA 3	CARACTERIZACIÓN TRAS LA DEPOSICIÓN	<ul style="list-style-type: none"> * Morfología, espesor y composición * Formación de óxidos y/o nitruros cristalinos * Simulaciones termodinámicas predictivas del proceso de oxidación 	EPMA Superficial SEM/FESEM-EDX GD-OES Transversal XRD/GIXRD
ETAPA 4	OXIDACIÓN EN ATMÓSFERA 100% VAPOR A 650°C	<ul style="list-style-type: none"> * Simular las condiciones de trabajo de las turbinas de vapor ultrasupercríticas * Mínimo de 1000 h de oxidación 	Acero P92 CrAlSiN CrAl(Y, Zr)N CrN/NbN
ETAPA 5	CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS OXIDADAS	<ul style="list-style-type: none"> * Cinética de la oxidación y estabilidad térmica * Evolución de morfología, espesor y composición * Formación de óxidos superficiales y/o evolución microestructural 	EPMA Superficial SEM/FESEM-EDX GD-OES Transversal XRD/GIXRD
ETAPA 6	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS: ROLES A EVALUAR	<ul style="list-style-type: none"> * Preparación superficial del sustrato * Adición de Si, Y o Zr al CrAlN * Relación Cr/Al o Cr/Nb * Arquitectura: monocapa y multicapa 	Aportaciones a la problemática Tendencias y planteamientos de futuro

Figura 3.2. Etapas en las que se divide el plan de trabajo seguido.

La primera etapa se centró en la selección del material base y de los sistemas de recubrimiento de mayor interés para su estudio en esta Tesis Doctoral, para ello fue necesario realizar un análisis pormenorizado de la problemática actual del sector energético, una búsqueda bibliográfica periódica de textos científicos y de patentes, así como una revisión de todo el fundamento teórico relacionado.

Finalmente, se decidió elegir el acero ferrítico/martensítico P92 como material base, ya que es el grado más empleado en los tubos del supercalentador y del recalentador, así como en los cabezales y las tuberías de vapor, de las actuales plantas energéticas que queman combustibles fósiles [306]. Además, es un acero de bajo coste respecto a los aceros austeníticos o aleaciones base níquel, que ofrecen peor conductividad térmica y un mayor coeficiente de expansión térmico, tal y como muestra la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Baremos de coste de diferentes materiales [307, 308, 309].

	Acero austenítico	Aleación base níquel	Acero ferrítico/martensítico
Material	AISI 316 LN	Inconel 617	P92
Coste (€/tonelada)	1150-6000	15000-75000	500-1000
Conductividad térmica a 100°C (W/m·K)	14.6	14.7	33
Coeficiente de expansión térmica a 100-1000°C ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	16.5-19.5	11.6-16.3	10.7-14.1

A pesar de los aspectos positivos mencionados, el acero P92 no puede ser empleado en atmósfera de vapor a 650°C sin ser protegido mediante la aplicación de un recubrimiento protector, debido a su limitada resistencia a la oxidación en dichas condiciones, lo que da lugar a la formación de capas de óxidos no protectoras de gran espesor, que terminan delaminándose [310]. Por ello se ha optado por aplicar diferentes recubrimientos duros basados en nitruros base CrN, teniendo en cuenta sus excelentes propiedades mecánicas y su buena resistencia a la oxidación a elevada temperatura, por lo que han sido ampliamente utilizados en la industria de las herramientas de corte.

La segunda etapa se focalizó en la deposición de los sistemas de recubrimientos CrAlSiN, CrAl(Y,Zr)N, y CrN/NbN. Para lo cual, se seleccionó el método de la deposición física de vapor (PVD), ya que ha reportado una gran versatilidad en cuanto a la composición de los recubrimientos, una excelente adhesión con el sustrato y una elevada velocidad de deposición.

A lo largo de este estudio, se han empleado dos técnicas de PVD diferentes o combinaciones de ellas, en atmósfera reactiva de nitrógeno para la generación de nitruros, evaporación catódica, CAE y/o pulverización catódica asistida por campo magnético (MS) en corriente continua (DC), en media frecuencia (MF) y/o con impulso de alta energía (HiPIMS) para obtener las diferentes arquitecturas de interés.

La tercera etapa consistió en la caracterización de las muestras antes de su oxidación mediante diferentes técnicas, que se complementan entre sí, para evaluar su calidad:

- * Microscopía electrónica de barrido convencional o de emisión de campo con detector de energía dispersiva (*field emission/scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy*, FESEM/SEM-EDX), para evaluar su morfología, espesor y composición semicuantitativa superficial y transversal.
- * Difracción de rayos X (*X-ray diffraction*, XRD) en geometría Bragg-Brentano y en ángulo rasante, para conocer las especies cristalinas del recubrimiento.
- * Microsonda electrónica de barrido (*electron probe microanalyzer*, EPMA), para elucidar la composición elemental cuantitativa en superficie (volúmenes micrométricos) con sensibilidades del orden de las partes por millón (ppm).
- * Espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente (*glow-discharge optical emission spectroscopy*, GD-OES), para obtener el perfil de composición química en profundidad de los elementos mayoritarios, minoritarios y de trazas, mediante un análisis rápido y simultáneo.

Además, se han realizado diversas simulaciones termodinámicas con el objeto de predecir, desde el punto de vista termodinámico, las fases sólidas y volátiles que podrían formarse durante la exposición de los diferentes sistemas de recubrimientos a la atmósfera de vapor de agua a las condiciones del ensayo de oxidación.

La cuarta etapa se centró en someter a las muestras recubiertas y sin recubrir de acero P92, a un proceso de oxidación a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua durante al menos 1000h en un horno con atmósfera controlada, para simular en una primera aproximación las condiciones de trabajo de las turbinas de vapor ultrasupercríticas. El acero sin recubrir se utilizará como referencias para el seguimiento gravimétrico, dado que su comportamiento en atmósferas de vapor ya ha sido ampliamente estudiado por otros autores [310], como se indicará en el siguiente capítulo.

La quinta etapa consistió en la caracterización de las muestras recubiertas oxidadas. Por un lado, durante todo el ensayo de oxidación se realizó un seguimiento continuado de la cinética de oxidación de todas las probetas mediante un análisis gravimétrico y una evaluación visual. Además, tras un número de horas suficiente como para evaluar su comportamiento frente a la oxidación y su estabilidad térmica, las muestras oxidadas fueron caracterizadas en profundidad mediante las mismas técnicas empleadas tras la deposición de los recubrimientos. Con el fin de conocer las posibles modificaciones que puedan presentar en su morfología, espesor y composición, así como observar la formación de óxidos superficiales y/o la evolución microestructural.

Finalmente, en la sexta y última etapa, se analizaron todos los resultados obtenidos con el fin de evaluar el rol que juegan los diferentes parámetros bajo estudio en la resistencia a la oxidación en atmósfera 100% vapor de agua. Tras examinar el comportamiento y el mecanismo seguido por cada uno de los sistemas de recubrimientos depositados, se exploró hasta qué punto podrían ser buenos candidatos para su aplicación sobre componentes de turbinas de vapor de la siguiente generación de plantas termoeléctricas, con el fin de aportar soluciones a la problemática actual del sector. En base a ello, también se consideraron las tendencias de futuro del sector y la posible aplicación de los sistemas estudiados en esta Tesis Doctoral en esas u otras aplicaciones de interés.



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL

Este cuarto capítulo recoge el procedimiento experimental seguido en esta Tesis Doctoral. A su vez se explica brevemente el fundamento teórico de las técnicas de caracterización empleadas y se incluye una descripción de los equipos que se han empleado.

4.1. Sustrato: acero P92

El acero elegido como sustrato fue el acero ferrítico/martensítico P92. Este tipo de aceros poseen una microestructura compleja basada en una matriz martensítica templada en estructura acicular (*lath martensite*), que es estabilizada por la presencia de precipitados de carburos y/o nitruros metálicos del tipo $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe, Mo$ o W) y MX ($M=V$ o Nb ; $X=C, N$). Gracias a ello albergan una elevada densidad de dislocaciones, que otorgan al material de una elevada resistencia mecánica, aunque su tenacidad se puede ver alterada a temperaturas superiores a la del revenido ($650-750^{\circ}C$) [45]. La Tabla 4.1 recoge el rango de composición química (en gris en la tabla) del acero P92, que se rige bajo la norma ASTM A335 [306], así como la composición exacta del tubo suministrado por la empresa Vallourec (en negro en la tabla) para este estudio.

Tabla 4.1. Rango de composición química (% en peso) del acero P92, bajo ASTM A335 [311], y la específica del tubo empleado en este estudio.

Cr	W	Mn	Mo	Si	V	Ni
8.50-9.50	1.50-2.00	0.30-0.60	0.30-0.60	<0.50	0.15-0.25	<0.40
8.70	1.65	0.49	0.38	0.21	0.18	0.17
C	Nb	N	P	Al	B	S
0.07-0.30	0.04-0.09	0.030-0.070	<0.020	<0.040	0.001-0.006	<0.010
0.12	0.06	0.053	0.014	0.010	0.003	0.002

El P92 muestra mejoras frente a otros aceros de su familia debido a sus aleantes:

- * El cromo y el silicio contribuyen a la resistencia la oxidación a alta temperatura en presencia de vapor al conformar óxidos con carácter protector.
- * El 1.5-2% en peso W y el 0.30-0.60% en peso Mo causan endurecimiento por solución sólida, lo que retarda la formación de la martensita en estructura acicular y provoca que los precipitados de $M_{23}C_6$ exhiban una distribución fina y uniforme [44].
- * El vanadio y el niobio combinados con el carbono y el nitrógeno causan endurecimiento por la precipitación de carburos y nitruros finos sobre la matriz (MX) [92, 311].
- * El carbono mejora la templabilidad, la dureza y la resistencia mecánica y al desgaste, pero hace que disminuya la ductilidad, la soldabilidad y la tenacidad [151].

- * Las adiciones de vanadio, titanio y boro aceleran la formación de los precipitados MX, por lo que alcanzan una distribución fina. Además, las pequeñas adiciones de boro contrarrestan parte de los inconvenientes observados por el wolframio, ya que estabilizan la formación de la martensita en estructura acicular a 650°C [42].
- * La influencia negativa de los anteriores elementos en la tenacidad es parcialmente compensada con las adiciones de níquel [92, 311].

Además, estos aceros no deben ser empleados a temperaturas superiores a los 625°C, teniendo en cuenta su limitada resistencia a la oxidación y corrosión [15]. En aire forman capas superficiales de óxidos con carácter protector, pero en presencia de vapor son capas de elevado espesor y con cierta porosidad o grietas que permiten el intercambio iónico entre la atmósfera y el material [64], lo que finalmente se suele traducir en elevadas tasas de delaminación, que puede provocar a su vez la erosión de los componentes que conforman la planta aguas abajo.

Yin et al. [310] estudiaron el comportamiento del acero P92 cuando es expuesto durante 1000 h a condiciones supercríticas (550°C y 25 MPa). Ellos reportaron la formación de tres capas superficiales de óxido, claramente diferenciadas en la micrografía transversal de SEM realizada con el detector de electrones retrodispersados (Figura 4.1). El óxido más superficial está enriquecido en hierro y pobre en Cr, el más interno está enriquecido en ambos elementos y el intermedio mostró una composición gradual. Los análisis de XRD evidenciaron que la capa más externa se correspondía con la magnetita (Fe_3O_4) y la más interna era una mezcla de magnetita y de una espinela Cr-Fe (FeCr_2O_4).

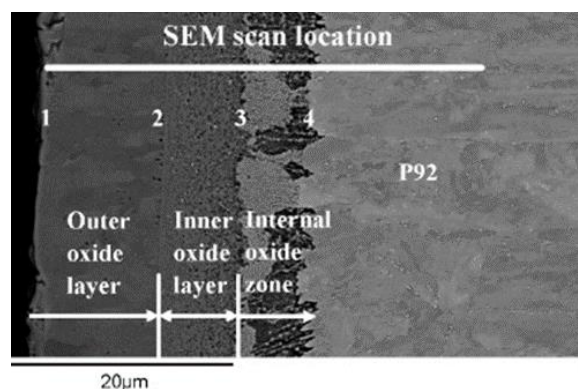


Figura 4.1. Micrografía de SEM transversal de una muestra de acero P92 expuesta a atmósfera de vapor a 550°C y 25 MPa tras 1000 h de oxidación [310].

La magnetita normalmente contiene grietas perpendiculares a la película de óxido, que causan agrietamiento por tensión durante los ciclos de enfriamiento-calentamiento debido a su alto coeficiente de expansión térmica, comparado con el material base. Por ello es considerado como un óxido no protector, lo que nos lleva a plantearnos la necesidad de aplicar un recubrimiento protector sobre la superficie del acero desnudo y que así los componentes expuestos a las atmósferas de vapor puedan tener una vida en servicio más prolongada [57].

4.1.1. Fabricación de probetas

Para obtener las probetas de sustrato de dimensiones $20 \times 10 \times 3$ mm, fue necesario, primeramente, obtener anillos de una anchura uniforme de un tubo de acero P92 sin soldadura de $1000 \times 80 \times 10$ mm, mediante el empleo del torno paralelo manual. Seguidamente, los anillos de P92 fueron procesados en una fresadora universal manual, a la que se acopló un plato divisor universal. A continuación, empleando un taladro de columna se troqueló un pequeño orificio perforante de 2-3 mm de diámetro en la parte superior de las probetas que lo requerían para su colocación en el interior de la cámara de deposición. La Figura 4.2 ilustra esquemáticamente el proceso llevado a cabo para la extracción de las probetas, junto a la geometría de cada una de las piezas.

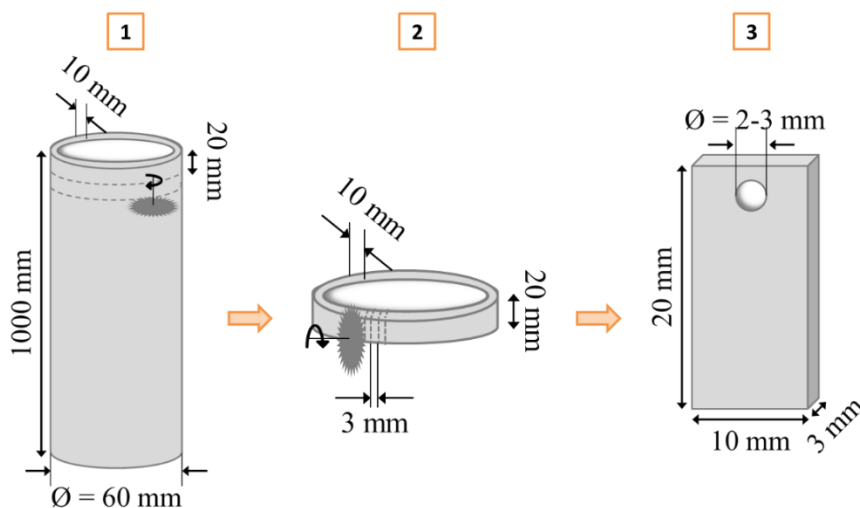


Figura 4.2. Esquema del proceso de extracción de las probetas.

4.1.2. Preparación superficial

Para lograr una superficie homogénea y con cierta rugosidad para favorecer la adherencia, primeramente, se sometieron a un rectificado superficial para corregir defectos procedentes del proceso de fabricación del material y obtener las dimensiones finales adecuadas.

La Figura 4.3 esquematiza el proceso de rectificado. Se realizó en una rectificadora plana tangencial con recorrido longitudinal y transversal automático. Las especificaciones de muela abrasiva empleada se indican en la Tabla 4.2. Toda la maquinaria empleada para el procesamiento de las probetas es propiedad del Taller Mecánico ubicado en la Facultad de Ciencias Físicas de la UCM.

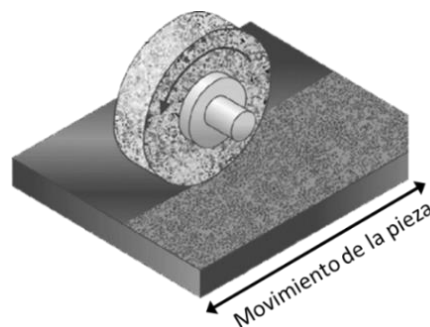


Figura 4.3. Esquema del proceso de rectificado de las probetas.

Tabla 4.2. Especificaciones de la muela abrasiva empleada en el rectificado de las probetas.

Tipo de abrasivo	Óxido de aluminio
Tamaño de grano	Medio - P46 ($\phi_{\text{grano}}=390 \mu\text{m}$)
Tipo de aglutinante	Vitrificado
Grado de dureza	Medio
Estructura	Abierta
Velocidad de giro de la muela (m/min)	1200–1800
Velocidad de giro de las probetas (m/min)	7.5

Seguidamente, se desbastaron las seis caras de cada probeta con papel de carburo de silicio (SiC) en orden decreciente de granulometría, tal y como se indica en la Tabla 4.3. Posteriormente, todas ellas se limpiaron bajo chorro de agua purificada de tipo II y, seguidamente, fueron sumergidas en n-isopropanol e introducidas en un baño de ultrasonidos durante 5 min, eliminando así las impurezas procedentes del desbaste. Finalmente, su superficie fue secada bajo un chorro de aire.

Tabla 4.3. Variables en la preparación superficial de las probetas de acero P92 [312].

Acabado	Código FEPA*	$\phi_{\text{grano final}}$
Granallado	P46, <u>F220</u>	0.045-0.07 mm
Rectificado	<u>P46</u>	370 μm
Desbaste	P180 y <u>P240</u>	58.5 μm
	P180, P240, P400 y <u>P600</u>	25.8 μm
	P180, P240, P400, P600 y <u>P1200</u>	15.3 μm

*FEPA: Federación Europea de Productos Abrasivos

Previo a la aplicación de los recubrimientos, también se aplicaron pre-tratamientos dentro de la misma cámara de deposición para mejorar la adhesión [210]:

- * Precalentamiento y limpieza iónica de la superficie del sustrato: para eliminar los posibles residuos u óxidos que se hayan podido formar en su superficie.
- * Deposición de una capa de anclaje: consiste en una fina capa de un material afín o de composición intermedia entre el sustrato y el recubrimiento a aplicar, y de esta manera minimizar las tensiones residuales en la interfaz. Este pre-tratamiento sólo se realizó en algunos de los recubrimientos.

Teniendo en cuenta que cada uno de los sistemas bajo estudio posee diferentes elementos en su composición y que las técnicas de deposición también son distintas, los pre-tratamientos aplicados in-situ en la cámara de deposición y los parámetros de deposición de las capas de anclajes serán explicados en los subapartados destinados a la descripción del procedimiento de deposición de cada uno de ellos.

4.2. Recubrimientos y sus técnicas de deposición

Para la realización de esta tesis se han empleado diferentes técnicas, o combinaciones de ellas, dentro de la deposición física de vapor (PVD), ya que se ha reportado una gran versatilidad en cuanto a la composición de los recubrimientos, una excelente adhesión con el sustrato y una elevada velocidad de deposición, pero sobretodo porque permite mantener el sustrato a una temperatura relativamente baja ($<500^{\circ}\text{C}$) para evitar la alteración de su microestructura y sus propiedades mecánicas.

Las técnicas seleccionadas han sido la evaporación de arco catódico (CAE) y/o la pulverización catódica asistida por campo magnético (MS) en corriente continua (DC), en media frecuencia (MF) o con impulso de alta energía (HiPIMS). Todas ellas se han empleado en atmósfera reactiva de nitrógeno para la generación de nitruros.

4.2.1. CrAlSiN, CrAlN/CrAlSiN y CrN/CrAlSiN: CAE

Los recubrimientos base CrAlSiN en arquitectura monocapa y multicapa fueron depositados mediante CAE en modo DC en el equipo de escala semi-industrial METAPLAS IONON MZR 323 de (Figura 4.4 a), ubicado en las instalaciones del centro tecnológico Asociación de la Industria Navarra (AIN).

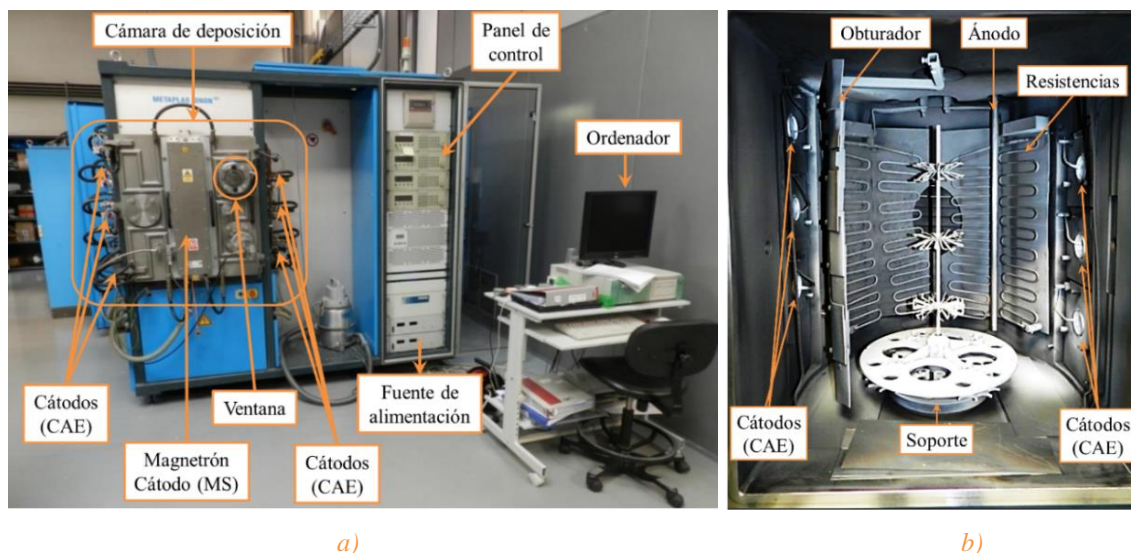


Figura 4.4. a) Equipo de deposición semi-industrial IONON MZR 323 de METAPLAS y b) el interior de su cámara de deposición, con el utillaje empleado para la deposición de las multicapas por CAE.

El equipo consta de una cámara de deposición de acero inoxidable austenítico que mide 400 mm de diámetro \times 500 mm de altura y tiene un sistema de calentamiento por resistencias y de refrigeración por agua, además dispone de tres flancos para la disposición de cátodos.

En los flancos laterales de la cámara se pueden colocar hasta seis cátodos circulares de 63 mm de diámetro, distribuidos tres a tres (ver Figura 4.4 a), para la deposición de recubrimientos mediante CAE. Estos cátodos pueden trabajar en un rango de 0-30 V y de 40-100 A y pueden ser sustituidos por dos magnetrones para la deposición mediante MS. Además, la puerta de la cámara también deja la posibilidad de colocar un tercer magnetrón. La colocación de los cátodos será en función de la composición y de la arquitectura del recubrimiento a depositar, así como de la variante de PVD a utilizar, ya que este equipo puede trabajar en CAE y/o MS de forma independiente o combinada.

El interior de la cámara (ver Figura 4.4 b) está compuesto por el ánodo, las resistencias que proporcionaran la temperatura de deposición adecuada, que será controlada por un medidor de infrarrojos direccional con un rango de medida entre 180°C y 500°C, un obturador o pantalla móvil motorizada (*shutter*, en inglés), que permite cubrir los cátodos de un flanco o del otro según las necesidades del proceso, y por el portamuestras, que puede girar con una velocidad entre 1 y 10 rpm. Además, existen diferentes utillajes en función del número de rotaciones que se quieran efectuar, con el fin de obtener las diferentes arquitecturas mencionadas en el capítulo 1.

Para generar el vacío en el interior de la cámara, el equipo dispone de un sistema de bombas de vacío que funciona por etapas. Primeramente, se acciona una bomba rotatoria con una capacidad de bombeo de 40 m³/h, que sirve de apoyo a la bomba turbomolecular, que se activa posteriormente, y cuya capacidad de bombeo asciende hasta 2200 l/s.

Para controlar adecuadamente la presión de la cámara durante el proceso de deposición, el equipo cuenta con un total de tres manómetros: dos Pirani, que pueden registrar medidas entre 5×10^{-2} y 10^5 Pa, y uno de ionización de cátodo frío o Penning, capaz de medir en un rango entre 1×10^{-7} y 1 Pa para el control del ultra alto vacío (UHV). Adicionalmente, para el control de gases durante el proceso también se dispone de un manómetro de capacitancia cuyo rango de registro es de 5×10^{-2} a 10 Pa.

Para la deposición de los recubrimientos CrAlSiN, CrAlN/CrAlSiN y CrN/CrAlSiN por CAE, se colgaron las muestras de los utillajes adecuados con ayuda de un alambre fino, para depositar el recubrimiento en todas las caras de las probetas de acero P92.

El proceso seguido se puede desglosar en 7 etapas, de las cuales todas excepto la 4 son comunes a la deposición de todos los recubrimientos estudiados:

1. Evacuación de la cámara hasta conseguir un vacío $< 5 \cdot 10^{-3}$ Pa (25 min).
2. Calentamiento gradual de la cámara hasta alcanzar una temperatura de 450°C (38 min). Para que el calentamiento sea homogéneo, el soporte gira a 3 rpm. Este proceso de calentamiento, primeramente elimina la posible humedad retenida en las paredes de la cámara y en las probetas y durante el proceso de deposición, proporciona mayor energía a los iones que alcanzan la superficie, mejorando la adherencia del recubrimiento.
3. Limpieza in situ de las probetas (*etching*, en inglés) mediante un proceso en plasma de argón denominado *arc-enhanced glow discharge*, AEGD (38.5 min). Este proceso consiste en la generación de un arco eléctrico en uno de los cátodos del equipo que se encuentra apantallado, produciéndose la emisión de electrones e iones del cátodo. Al estar apantallado, los iones quedan retenidos, pero los electrones son atraídos por el ánodo, que se sitúa al otro lado de la cámara. Esos electrones antes de llegar al ánodo chocan con los átomos de argón ionizándolos e incrementando la densidad eléctrica del plasma. Para que se produzca la limpieza de las probetas por el choque de los cationes de Ar (Ar⁺), se ha de aplicar un potencial negativo a las probetas.

En este caso, el proceso de limpieza se llevado a cabo manteniendo un flujo de Ar de 500 sscm y la rotación de 3 rpm del soporte. Se ha realizado en dos etapas diferenciadas: (1) se ha aplicado una corriente al ánodo de manera gradual desde 20 A a 80 A y las probetas se han manteniendo a un potencial de -50 V (8.5 min) y (2) se ha mantenido la corriente del ánodo a 80 A y se ha incrementado el potencial de las probetas hasta -300 V, valor al que se han mantenido durante 25 min a 0.8 Pa (30 min).

4. Deposición de una capa doble de anclaje de Cr y de CrN a 350°C, con una velocidad de giro del soporte de 5 rpm y aplicando un potencial negativo a las probetas de -100 V. Primeramente, para la deposición de la capa de Cr se introdujo un flujo de Ar de 500 sscm y se mantuvo la presión de la cámara a 1.2 Pa. Sin embargo, para la deposición del CrN en vez de Ar se introdujo N₂ (1000 sscm), para la generación del nitruro manteniendo la presión a 1 Pa. Esta etapa sólo se realizó en los recubrimientos en arquitectura multicapa.

5. Deposición del recubrimiento a 350°C y 1 Pa, con un flujo de N₂ de 1000 sscm y aplicando un potencial negativo a las probetas de -100 V.

En el caso de las monocapas de CrAlSiN, la velocidad de giro del soporte se mantuvo a 6 rpm y el utillaje que se empleó permitía realizar una rotación doble, para obtener una mayor homogeneidad de la composición final. Sin embargo, para las multicapas de CrN/CrAlSiN y de CrAlN/CrAlSiN se utilizó un utillaje que sólo permitía un único giro y se redujo la rotación del soporte a 1 rpm, para asegurar la deposición de capas de diferente composición al pasar más lentamente a cada uno de los lados de la cámara donde se encuentran los distintos cátodos.

6. Enfriamiento lento de la cámara, manteniendo el giro del soporte a 3 rpm (30 min).

7. Presurización hasta llegar a $5 \cdot 10^{-7}$ Pa (16 min), para limpiar la cámara antes de abrir y extraer todo el gas con las especies iónicas que hayan podido quedar tras la deposición.

Para asegurar la homogeneidad de los recubrimientos depositados, las probetas se situaron al menos a 30 cm de distancia de los cátodos. El espesor (e) de las capas se controló por la carga eléctrica ($Q=t \cdot I$), ya que este es directamente proporcional como muestra la ley de Faraday (ec. 4.1), por lo que la Q para la capa de Cr fue de 30 A·h, para la de CrN de 50 A·h y para los recubrimientos fue de 300 A·h.

$$e = \frac{t I P M}{n F \rho A} \quad (\text{ec. 4.1})$$

siendo t el tiempo (s), I la densidad de corriente (A), PM el peso molecular del recubrimiento (g/mol), n el número de electrones involucrados, F la constante de Faraday (C/mol), ρ la densidad del recubrimiento (g/m³) y A el área recubierta (m²).

El único parámetro que se varió en los recubrimientos depositados por CAE fue la disposición de los distintos cátodos empleados (Cr al 99.9% y AlSi12 99.5% de pureza), que será indicada en la parte de resultados.

4.2.2. CrAlSiN: CAE acoplado a MS-DC

Los recubrimientos CrAlSiN monocapa que fueron depositados combinando las técnicas CAE y MS se realizaron en el mismo equipo que los aplicados únicamente por CAE. Por tanto, el proceso seguido ha sido exactamente el mismo exceptuando la etapa en la que se deposita el recubrimiento propiamente dicho (punto 5), sin variar las condiciones de temperatura (350°C) y presión (1 Pa) ni el potencial negativo aplicado a las probetas (-100 V).

Para depositar estos recubrimientos se han sustituido tres de los cátodos dispuestos en el flanco derecho por un único magnetrón planar de silicio puro (99.5%). La disposición de los cátodos que opera en CAE será comentada en la parte de resultados, al igual que las variaciones en el potencial aplicado a todos los cátodos.

El utillaje utilizado ha sido aquel que permitía realizar un doble giro, el mismo que para las anteriores monocapas de CrAlSiN, y la velocidad de giro también se ha mantenido respecto a ellas (6 rpm). Sin embargo, en este caso, el espesor no ha podido ser controlado por la carga eléctrica, dado que el proceso de deposición se ha regulado por el tiempo, teniendo en cuenta que la inclusión de un magnetrón iba, por un lado, a incrementar la densidad del plasma y, por otro, al tener la desventaja de las bajas tasas de deposición se iba a requerir de tiempos más largos de deposición (más de 2 h).

4.2.3. CrAlSiN: MS-DC y MS-MF

Los recubrimientos de CrAlSiN en arquitectura monocapa aplicados por MS con los magnetrones en configuración desbalanceada, para obtener un mayor grado de ionización y que el plasma se ensanche hasta quedar lo más cerca posible de las probetas a recubrir, fueron depositados empleando un equipo comercial CemeCon® CC800/8 propiedad de Tecnalia Figura 4.5 a.

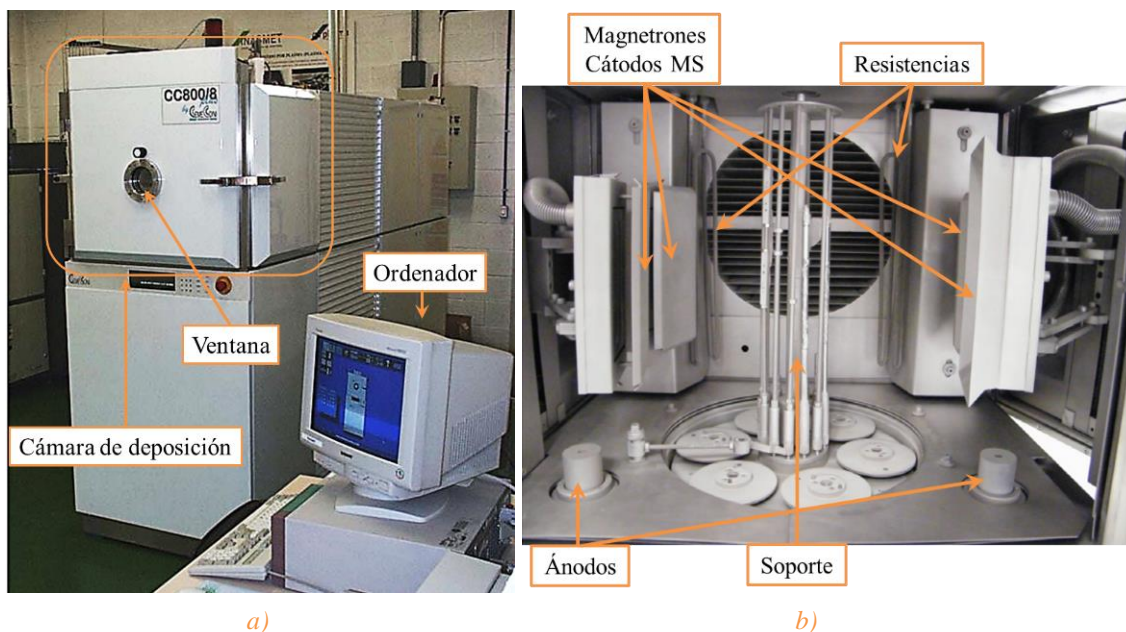


Figura 4.5. Equipo de deposición por PVD CemeCon® CC800/8 y el interior de la cámara de deposición.

La cámara de deposición mide exactamente lo mismo que la del otro equipo anterior (400 mm de diámetro \times 500 mm de altura) y tiene la posibilidad de modificar el tipo de fuente de alimentación. En este caso, esa ha sido una de las variaciones empleadas, se ha utilizado una fuente DC y otra de MF. En el interior de la cámara (Figura 4.5 b) se puede ver que consta de dos ánodos y de cuatro magnetrones planares rectangulares de 200 \times 88 \times 5 mm, situados dos a dos y paralelos entre sí en zonas opuestas de la cámara.

Las etapas del proceso de deposición han sido exactamente las mismas, pero los parámetros empleados fueron relativamente distintos. Primeramente, la cámara fue presurizada hasta $9 \cdot 10^{-4}$ Pa. Tras el calentamiento de la cámara mediante la aplicación de 4 kW a las resistencias, se llevó a cabo la limpieza in situ con Ar^+ . Para la deposición de los recubrimientos se empleó un flujo constante de Ar de 220 sccm y uno de N_2 a 150 sccm ($\text{Ar}/\text{N}=1.47$) y se aplicó un potencial negativo a las probetas de -110 V y al ánodo a 105 V. Las temperaturas que se alcanzaron debido al efecto del plasma fueron de 200-400°C y la presión de la cámara alcanzó 1.2 Pa (48 min).

En este caso las probetas de P92 se han colocado en el utillaje gracias a una barra delgada que se ha soldado en la mitad de la cara superior de menores dimensiones para poder realizar la deposición en las 3 direcciones del espacio. Además, los cátodos empleados también han sido de alta pureza (indicada entre paréntesis), pero monocomponentes: aluminio (99.5%), cromo (99.9%) y silicio (99.5%).

4.2.4. CrAl(Y,Zr)N: MS-DC y MS-MF

El recubrimiento de CrAlN y los cuaternarios con adiciones de itrio o circonio fueron depositados en arquitectura monocapa mediante MS en configuración desbalanceada. El proceso de deposición se realizó en el equipo ubicado en las instalaciones de Tecnia (Figura 4.5 a) y, tanto la forma de colgar las probetas como los parámetros de la deposición, se mantuvieron exactamente como los indicados en el subapartado anterior. También se optó por la utilización de cátodos monocponente para el itrio y el circonio cuya pureza para ambos fue de 99.5%.

Uno de los recubrimientos CrAlYN fue depositado empleando una fuente de alimentación DC, con el fin de comparar con los resultados obtenidos por el artículo publicado por Mato et al. [273], que se ha tomado como referencia para este bloque de recubrimientos. Sin embargo, la fuente de alimentación empleada en la aplicación de los otros tres sistemas CrAl(Y,Zr)N fue una de MF, por lo que los cátodos fueron sometidos a semipulsos de potencia de 3000 W.

4.2.5. CrN/NbN: MS-DC acoplado a MS-HiPIMS

Los recubrimientos CrN/NbN con arquitectura en superred fueron depositados mediante la variante del MS que combinó dos fuentes de alimentación, la clásica DC en configuración desbalanceada y la HiPIMS. El equipo empleado ha sido el Hauzer HTC 1000-4 /ABS de tamaño industrial (Figura 4.6 a), que se ubica en el UK National Centre for HiPIMS Technology en la Sheffield Hallam University.

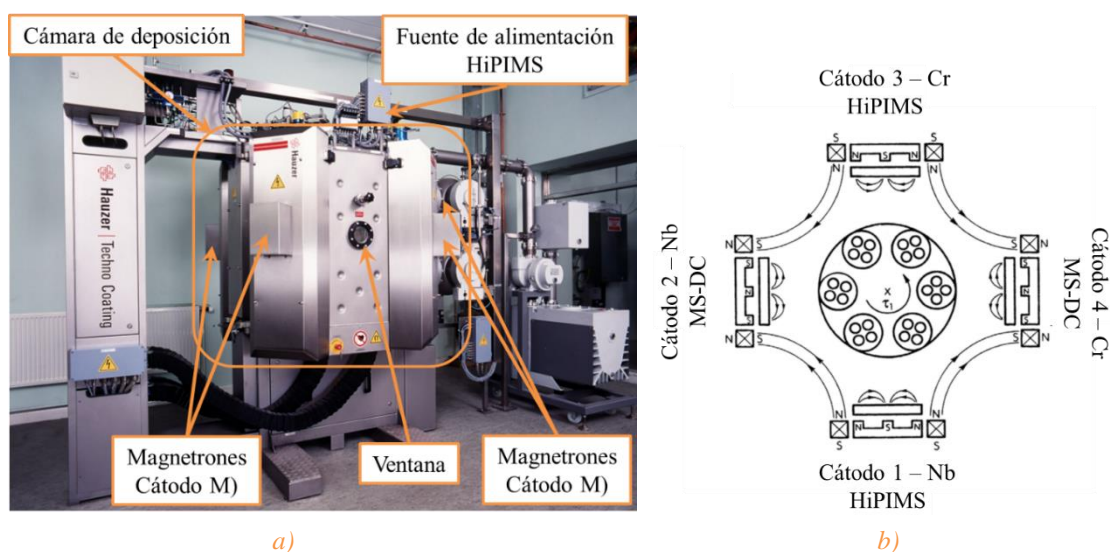


Figura 4.6. a) Equipo de deposición industrial HTC 1000-4 /ABS de Hauze y b) esquema transversal de la disposición de los cátodos en la cámara de deposición.

El equipo se compone de una cámara de deposición de 1 m^3 , que emplea dos bombas turbomoleculares, con una capacidad de bombeo de hasta 2200 l/s. Su interior puede albergar cuatro magnetrones planares rectangulares de $600 \times 190\text{ mm}$ de área de trabajo, colocados de forma geoméricamente opuesta, como muestra el esquema de la sección transversal de la cámara de deposición, donde se muestra la colocación de los cátodos empleados en este trabajo (ver Figura 4.6 b). Posee un soporte triple con rotación planetaria, lo que permite una deposición uniforme del recubrimiento en las tres direcciones del espacio.

El sistema puede producir una geometría de campo magnético B cerrado gracias a que dispone de una matriz de bobinas electromagnéticas que permite un control independiente de las densidades de corriente de polarización del sustrato sin cambiar el voltaje de polarización del sustrato. Además, tiene la posibilidad de operar en CAE y/o MS de forma independiente o combinada y está equipado con dos fuentes de alimentación HiPIMS y una fuente de alimentación HiPIMS para el potencial aplicado a los sustratos, que permiten que dos de sus cátodos funcionen en modo HiPIMS. Por lo que la combinación de las técnicas de CAE y MS durante un solo ciclo de deposición permite el desarrollo de recubrimientos en arquitectura superred. El control del proceso se logra a través de una interfaz combinada de ordenador y de un controlador programable (*programmable logic controller*, PLC) que garantiza la reproducibilidad de los recubrimientos depositados.

Al ser también una deposición por PVD, las etapas que componen el proceso de deposición son comunes al resto de recubrimientos depositados en esta Tesis Doctoral, independientemente del equipo y de la variante de PVD empleados, pero en este caso particular se llevaron a cabo variaciones relevantes con el fin de mejorar la calidad de los recubrimientos depositados. El proceso seguido ha consistido en las siguientes etapas:

1. Presurización de la cámara hasta $8 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$.
2. Calentamiento progresivo hasta 400°C , manteniendo una rotación del soporte de las muestras a 3 rpm.
3. Limpieza iónica con Ar^+ de la superficie de los cátodos.
4. Limpieza in situ de las probetas de acero P92 mediante el bombardeo con un plasma altamente ionizado de Ar^+ y Cr^+ , generado por una descarga HiPIMS en el cátodo de Cr.

De esta manera se consiguió la deposición de la primera capa de anclaje de Cr, para favorecer la adhesión de la segunda capa de anclaje.

5. Deposición de la segunda capa de anclaje de CrN, para lo que se necesitó introducir un flujo de N_2 junto al Ar en una proporción 1:1.

6. Deposición del recubrimiento de CrN/NbN en estructura superred empleando el proceso combinado de MS-HiPIMS y MS-DC, manteniendo la misma proporción de gases que en el proceso anterior y a 450°C y 0.3 Pa. El potencial aplicado a los sustratos fue de -75V. En este sistema, la estructura multicapa se consiguió gracias a la exposición secuencial de la superficie del sustrato durante la rotación, a los distintos flujos de pulverización provenientes de los distintos cátodos.

7. Para finalizar el proceso de deposición, la cámara fue enfriada lentamente.

4.3. Oxidación en vapor

El ensayo de oxidación isoterma a alta temperatura y a presión atmosférica en presencia de vapor de agua se llevó a cabo en un equipo de laboratorio como el esquematizado en la Figura 4.7.

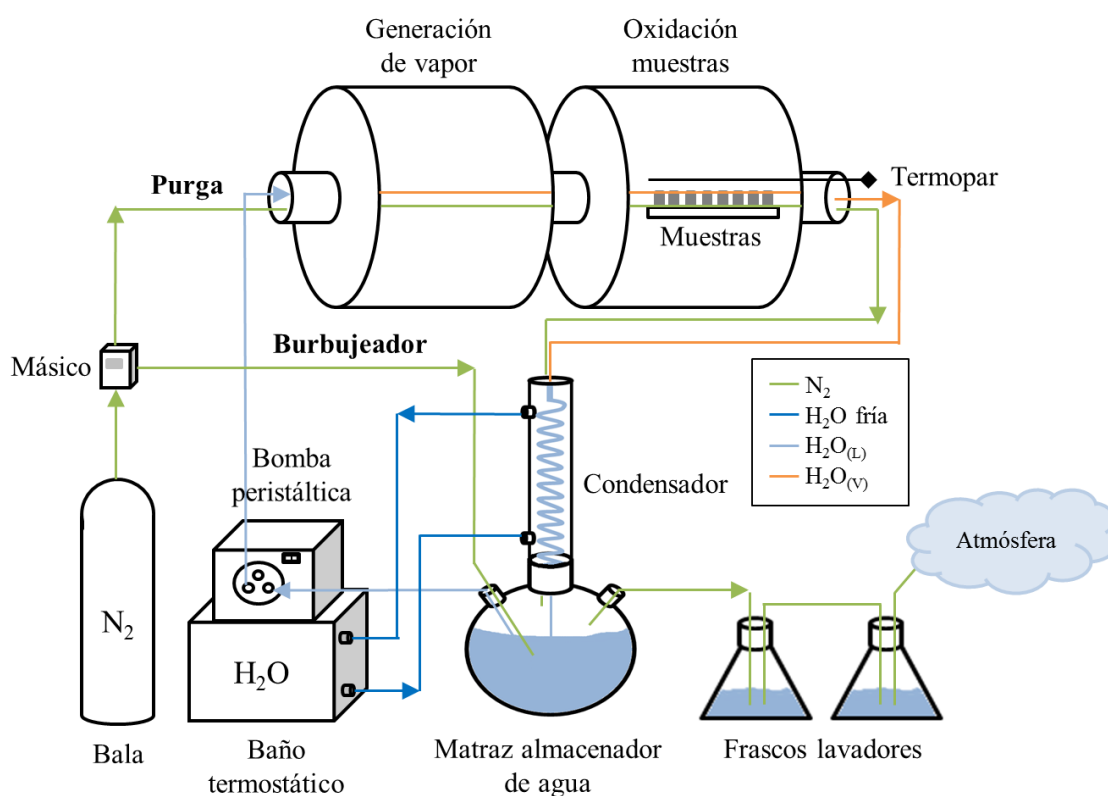


Figura 4.7. Esquema del sistema de oxidación en vapor de agua a alta temperatura.

El sistema está constituido por dos hornos tubulares horizontales de tipo Carbolite GHA 12/600 conectados en serie. En el primero de ellos (izquierda), el agua purificada de tipo II en estado líquido (a temperatura ambiente) es transformada a vapor a la temperatura establecida, en este caso a 650°C para asemejar las condiciones que sufren las turbinas de vapor ultrasupercríticas durante su vida en servicio y evaluar, así, el comportamiento de los diferentes recubrimientos en estas condiciones de trabajo. En el segundo horno (derecha), se colocaron las muestras a ensayar en diferentes navetas cerámicas (alúmina).

El equipo posee un sistema cerrado de recirculación de agua basado en tres componentes: un baño termostático a 12°C, un condensador y una bomba peristáltica, que controla que el flujo se mantenga a 7 cm/s.

A su vez el sistema permite la entrada de un flujo constante de gas inerte (N₂) para desplazar el aire del interior de la cavidad del reactor (purga) y mantener el oxígeno disuelto en el agua por debajo de 10 ppb (burbujeador). De este modo se consigue evitar la oxidación de las muestras a temperaturas distintas de la elegida en este trabajo durante el enfriamiento y el calentamiento de los hornos, ya que la presencia de oxígeno modifica la morfología de los óxidos [107]. Durante los ensayos, los gases de salida se hacen pasar por dos frascos lavadores antes de ser liberados a la atmósfera.

La Tabla 4.4 recoge el procedimiento que se ha seguido cada vez que se conectaba y desconectaba el equipo.

Tabla 4.4. Procedimiento de encendido y apagado del equipo de vapor.

	Encendido	Apagado	
1	Introducir el soporte con las navetas cerámicas que contienen las muestras hasta el final de la cavidad del horno	Apagar la bomba peristáltica	1
2	Cerrar la boca del reactor y asegurar su correcto sellado	Conectar un flujo constante de N ₂ (5.4 sccm) para eliminar el vapor de agua del sistema	2
3	Introducir un flujo constante de N ₂ (5.4 sccm) para purgar el O ₂ albergado en el sistema		
4	Encender los dos hornos con la temperatura en 650°C		
5	Una vez ambos hornos alcanzan los 650°C, conectar la bomba peristáltica para que el agua comience a entrar por el primer horno (9.0 rpm, flujo de 7 cm/s)	Apagar los dos hornos y dejar enfriar hasta temperatura ambiente (aprox. 8 h)	3
6	Mantener un flujo de N ₂ (5.4 sccm) durante todo el ensayo para burbujear en el agua del matraz que almacena el agua purificada y desplazar así el O ₂ disuelto		

Previo al estudio, se realizó la verificación del perfil de temperatura del interior del reactor del horno que acoge las muestras bajo estudio, para asegurarnos de que todas ellas se ensayaran a la misma temperatura, siendo aceptable una variación de $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Este proceso se efectúa porque se sabe que los reactores tienen pérdidas de calor en los extremos, pero también porque existe la posibilidad de que alguna de las resistencias del horno se haya podido estropear. Para ello, primeramente, fue necesario medir las dimensiones del reactor del horno, del termopar de calibración y el reactor metálico del interior del horno (indicadas en la Figura 4.8). Después, se seleccionó 650°C en el controlador de cada horno, se introdujo por completo un termopar tipo K certificado por la boca del reactor y se conectó el equipo siguiendo las indicaciones anteriores, sin introducir el soporte con las probetas. Se esperó un periodo aproximado de 2 h para asegurar que la atmósfera se ha estabilizado y se conectó el termopar a un polímetro digital, ambos calibrados a dicha temperatura de medida. Los registros de temperatura se leyeron cada 1 cm de la longitud extraída del termopar hasta que esta tiende a una caída pronunciada.

La Figura 4.8 representa el perfil de temperatura obtenido a lo largo de toda la longitud del horno medida con el termopar. La zona de colocación de las muestras fue la que menor variación de temperatura evidenció ($\pm 3^{\circ}\text{C}$) y ocupó un total de 30 cm del área central del reactor.

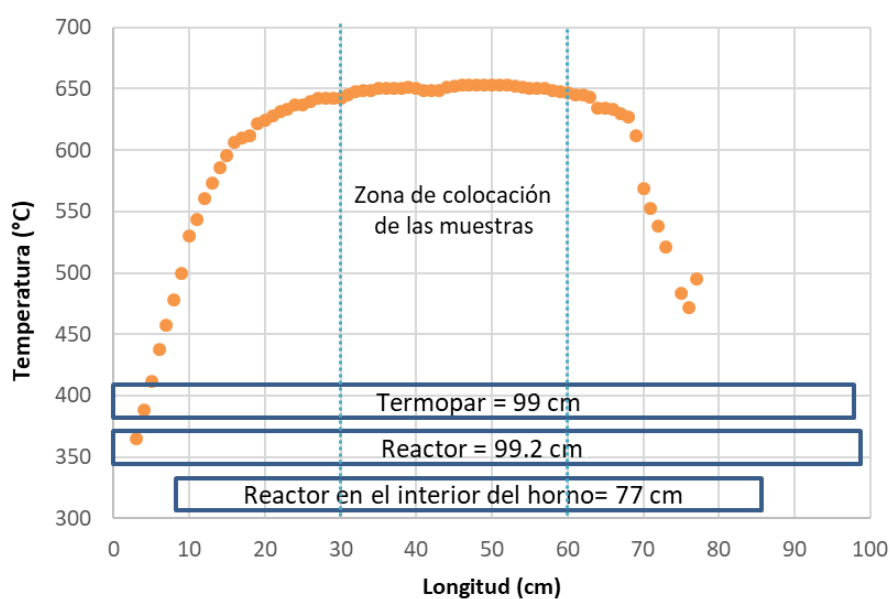


Figura 4.8. Curva de verificación horno tubular horizontal de tipo Carbolite GHA 12/600.

Los ensayos de oxidación de las probetas recubiertas y el material base tuvieron una duración de al menos a 1000 h de oxidación a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua, tiempo aparentemente breve teniendo en cuenta que el tiempo de vida medio de las turbinas de vapor a esas condiciones puede alcanzar 100000 h. Sin embargo, este tiempo permite extrapolar los resultados obtenidos a tiempos más largos estudiando la cinética de los mismos, ya que la realización de ensayos acelerados de oxidación mediante el incremento de la temperatura no es factibles. Cambios en la temperatura de oxidación traen consigo cambios en los mecanismos de oxidación y en la naturaleza de los óxidos superficiales formados.

4.4. Aspectos termodinámicos: simulaciones con Thermo-Calc

La espontaneidad o no de una reacción viene dada por su valor de la variación de energía libre de Gibbs de la reacción (ΔG_r) a una temperatura determinada. La reacción será espontánea o favorable termodinámicamente cuando el valor de ΔG_r sea negativo.

Para poder calcular el valor de ΔG_r se han de conocer las propiedades termodinámicas de cada componente implicado en la reacción, a partir de su variación de energía libre de Gibbs de formación ΔG_f , como describe la ec 4.2:

$$\Delta G_r = \sum_j \Delta G_{f_j} \text{ productos} - \sum_i \Delta G_{f_i} \text{ reactivos} \quad (\text{ec. 4.2})$$

siendo j e i el número de productos y de reactivos implicados en la reacción [313].

La energía libre de Gibbs es una función de estado y depende de las variables independientes del sistema, como la presión y la temperatura, por lo que la ΔG_f para un sistema a presión constante y temperatura (T) puede ser calculada a partir de la ec. 4.3:

$$\Delta G_f(T) = \Delta H_f^0 - T\Delta S^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (\text{ec. 4.3})$$

donde ΔH_f^0 y ΔS^0 son la entalpía y la entropía de formación en condiciones estándar (0°C y 1 atm), ΔC_p es la capacidad calorífica de formación de las especies [314].

Asimismo, el equilibrio químico se consigue cuando se alcanza el estado más estable del sistema en unas condiciones de presión, temperatura y composición determinadas.

Desde el punto de vista termodinámico, la composición de un sistema en equilibrio se obtiene minimizando su energía libre de Gibbs (G), es decir, hallando la configuración del sistema para el cual se obtiene el valor mínimo de esa función. A su vez ha de cumplirse la ley de acción de masas y se ha de mantener el número de moles de cada elemento constante. Para ello es necesario resolver la ec. 4.4:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T} = 0 \quad (\text{ec. 4.4})$$

donde n_i es el número de moles del componente i del sistema, a una presión, p y temperatura dadas.

La energía libre total del sistema puede expresarse en términos de las energías libres molares parciales, o potenciales químicos, y del número de moles de cada componente mediante la ec. 4.5:

$$G = \sum n_i \bar{G}_i \quad (\text{ec. 4.5})$$

siendo \bar{G}_i la energía libre molar parcial de la especie i .

Esta energía se relaciona con la actividad, para el caso de sólidos o líquidos, o bien con la presión parcial si son fases gaseosas (gas ideal), a través de la ec. 4.6:

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (\text{ec. 4.6})$$

donde a_i puede ser la actividad o la presión parcial de la especie i .

Las especies gaseosas son tratadas como ideales, por lo que la actividad a_i es igual a la presión parcial P_i , que a su vez se puede definir como la fracción molar de la especie i en la fase gaseosa por la presión total del sistema (ec. 4.7) [315].

$$a_i = P_i = x_i P \quad (\text{ec. 4.7})$$

En el caso de las sustancias condensadas, que se consideran como puras, las actividades son iguales a la unidad. Por lo que cada sistema queda definido por un conjunto de ecuaciones que se expresan de forma general en la ec. 4.8, que puede ser resuelta mediante herramientas numéricas e informáticas [316].

$$G = \sum_{i=1}^m \left(n_{i(g)} \Delta G_{fi(g)}^{\circ} + RT \ln P + RT \ln \frac{n_{i(g)}}{N_{(g)}} \right) + \sum_{i=1}^s n_{i(s)} \Delta G_{fi(s)}^{\circ} \quad (\text{ec. 4.8})$$

siendo m y s el número de especies gaseosas y sólidas en el sistema, respectivamente, $n_{i(g)}$ y $n_{i(s)}$ el número de moles de especies gaseosas y sólidas del sistema, respectivamente, $N_{(g)}$ el número total de moles de la fase gas, $\Delta G_{fi(g)}^{\circ}$ y $\Delta G_{fi(s)}^{\circ}$ la variación de la energía libre de Gibbs de formación estándar de las especies gaseosas y sólidas, respectivamente, y finalmente, R es la constante de los gases ideales (0.082 atm·L/mol·K) [314].

Durante la exposición de los componentes de la turbina de vapor a las condiciones de temperatura y presión se producen interacciones complejas entre las superficies de los materiales y el vapor de agua, lo que normalmente resulta en ciertos grados de oxidación, que se ven agravados sobre todo por las elevadas temperaturas. Los procesos de oxidación gaseosa a alta temperatura normalmente implican muchos tipos diferentes secuencias de oxidación y de transformaciones de fase a causa de la temperatura y la presión de trabajo [317]. Por lo que la investigación de esas secuencias de oxidación es esencial no sólo para proporcionar información útil sobre las transiciones de fase que pueden comprometer la estabilidad estructural del recubrimiento, sino también para predecir la formación de capas de óxido protectoras o de compuestos volátiles que puedan degradar el óxido formado y terminen por causar el fallo del recubrimiento.

En el presente estudio, se ha empleado para ello el programa de simulación computacional Thermo-Calc, que está basado en la minimización de la energía libre de Gibbs (método Calphad). Es un programa muy versátil, que permite realizar diferentes tipos de cálculos simultáneos de sistemas en el equilibrio termodinámico para obtener información sobre la cantidad de fases y sus constituyentes, datos termoquímicos como entalpías, capacidades caloríficas o actividades, así como temperaturas de transformación o diagramas de fases, entre otros [316, 318].

No obstante, hay que tener en cuenta que los resultados obtenidos mediante este programa no pueden ser extrapolados a condiciones de no equilibrio, salvo en aquellos procesos donde la cinética del proceso sea la etapa limitante del proceso, como es el caso de la nucleación o la difusión [319].

La gran capacidad de Thermo-Calc reside en sus detalladas y amplias bases de datos, que han sido elaboradas por expertos a partir de datos experimentales contrastados. El empleo de estas bases de datos otorga la posibilidad de realizar cálculos complejos en distintos sistemas termodinámicos [316]. Las bases de datos termodinámicas que se han empleado para realizar las simulaciones de este trabajo han sido la denominadas SSOL6 y SSUB6 [318]:

- * **SSOL6:** es una base de datos de soluciones multicomponente no ideales y de compuestos intermetálicos, basada en la evaluación crítica de 575 sistemas binarios, 133 sistemas ternarios y 20 sistemas de mayores órdenes. Dispone de un total de 79 elementos de la tabla periódica, metales y no metales.
- * **SSUB4:** es una base de datos de sustancias puras. Contiene información termodinámica de un total de 5746 sustancias (3188 compuestos condensados y de 2558 especies gaseosas) dentro de un marco de 99 elementos químicos (y 2 isótopos de hidrógeno). Las referencias para conformarla son:
 - Entalpía de formación a 25°C, relativa a los elementos puros.
 - Entropía calculada a 25°C a partir de integraciones o estimaciones de la tercera ley de la termodinámica (ec. 4.9) que indica que la entropía de una sustancia pura y cristalina en el cero absoluto es nula.

$$G S - S_0 = k_B \ln \Omega \quad (\text{ec. 4.9})$$

donde S es la entropía, S₀ estado de referencia, k_B es la constante de Boltzmann, y Ω es el número de microestados consistentes con la configuración macroscópica.

- La temperatura depende de la capacidad calorífica a presión constante desde 25°C hasta el estado gaseoso.

La combinación de ambas bases de datos ha permitido predecir las fases sólidas y volátiles que son estables termodinámicamente cuando tiene lugar la interacción de cada uno de los sistemas bajo estudio y la atmósfera de vapor de agua 100% en las condiciones de ensayo (650°C y 1 bar). Estas simulaciones se han utilizado para explicar y discutir los resultados experimentales que se han ido extrayendo de la evaluación gravimétrica y tras las caracterizaciones realizadas. Para realizar estas simulaciones se han seguido los siguientes pasos comunes a todas ellas:

- * Definición del sistema: primeramente se eligieron las bases de datos, que se han indicado anteriormente, seguido de la selección de los componentes químicos que componen todo el sistema, es decir, los procedentes del recubrimiento y los de la atmósfera de oxidación (vapor de agua 100%), que son los que van a reaccionar de manera directa.
- * Cálculo del equilibrio: se introdujo la cantidad de cada uno de los componentes del sistema, así como las condiciones de temperatura y presión del ensayo de oxidación.

En nuestro caso, teniendo en cuenta que la superficie del recubrimiento se encuentra en mucha menor proporción que la atmósfera de vapor de agua, este último se puso en exceso utilizando una base de cálculo 100:10. La temperatura del ensayo se fijó en 650°C y 1 bar de presión.

- * Representación gráfica: para ello se ha de seleccionar, entre una amplia variedad de posibilidades, lo que se quiere representar en cada uno de los ejes del diagrama de propiedades, así como las escalas que se van a representar. En nuestro caso empleamos:

- En el eje x la temperatura, para ver la evolución de las fases estables con ella.
- En el eje y, por un lado, la cantidad de fases para conocer los sólidos que se forman a partir de las interacciones químicas de los compuestos indicados y, por otro lado, la fracción de los constituyentes del gas, para conocer los compuestos volátiles que son termodinámicamente estables a las condiciones indicadas.

4.5. Aspectos cinéticos: gravimetría

La evolución del proceso oxidativo, desde un punto de vista cinético, puede ser evaluada experimentalmente por el incremento de masa por unidad de área expuesta del material ($\Delta m/S_0$) a lo largo del tiempo de oxidación (t). En función de cómo se produzca esa variación, el crecimiento de óxido seguirá probablemente una de las siguientes leyes que describen los comportamientos cinéticos más frecuentes a altas temperaturas (siendo K , a y b son constantes) [320, 321, 322, 104] (ver Figura 4.9):

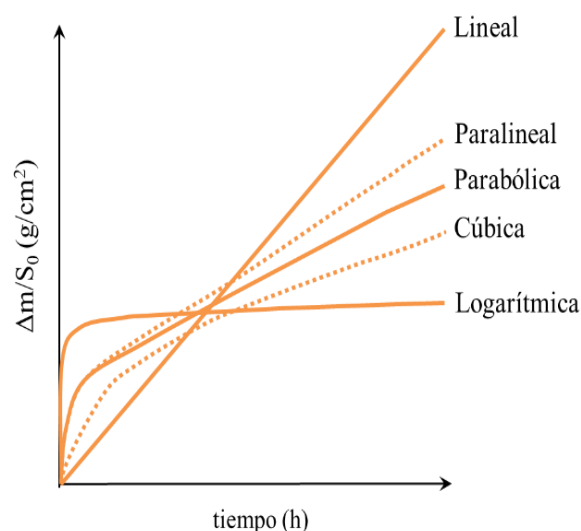


Figura 4.9. Curvas gravimétricas típicas del comportamiento de los materiales frente a la oxidación a elevadas temperaturas [41].

- * **Lineal:** la velocidad de crecimiento del óxido es constante con el tiempo, por lo que su espesor es directamente proporcional al tiempo de oxidación (ec. 4.10).

$$\frac{\Delta m}{S_0} = K_l \cdot t \quad (\text{ec. 4.10})$$

Esta ley está asociada a materiales que forman capas no protectoras que permiten el tránsito libre de iones y electrones a través de ellas, debido a su porosidad, a su delaminación o a la formación de compuestos volátiles [323].

- * **Parabólica:** la velocidad de crecimiento del óxido es inversamente proporcional al espesor del óxido (ec. 4.11).

$$\left(\frac{\Delta m}{S_0}\right)^2 = K_p \cdot t \quad (\text{ec. 4.11})$$

Esta ley generalmente describe la corrosión a alta temperatura en la que el paso determinante es la difusión. A menudo se relaciona con capas protectoras y procesos interdifusionales que retardan la ganancia en peso.

- * **Logarítmica:** la velocidad de crecimiento del óxido es bastante rápida al principio, pero después disminuye considerablemente con el tiempo (ec. 4.12), ya que corresponde al crecimiento de capas de óxido de poco espesor que posteriormente se desprenden.

$$\frac{\Delta m}{S_0} = K_{log} \log (at + 1) \quad (\text{ec. 4.12})$$

Esta ley está relacionada con procesos a baja temperatura.

- * **Cúbica:** muchos metales a baja temperatura siguen esta ley, que inicialmente sigue un comportamiento logarítmico y seguidamente adopta una conducta parabólica (ec. 4.13).

$$\left(\frac{\Delta m}{S_0}\right)^3 = K_c t \quad (\text{ec. 4.13})$$

Esta ley se asocia a un buen comportamiento frente a la oxidación [68].

- * **Paralineal:** conducta de algunos metales a alta temperatura que combina a la ley parabólica con la lineal (ec. 4.14).

$$\frac{\Delta m}{S_0} = \sqrt{K_p t} + b K_l t \quad (\text{ec. 4.14})$$

La cinética de oxidación podría comenzar linealmente, si los fenómenos interfaciales priman frente a los difusionales, y seguidamente cambiar su tendencia adaptándose a una curva parabólica, al ir generándose capas de óxido que con el tiempo se agrietan.

Previo a los ensayos de oxidación, las cuatro probetas de cada sistema (recubiertas y no recubiertas) fueron pesadas en una balanza analítica con una precisión de 0.10 mg, garantizada por la calibración interna automática efectuada conforme a cambios de temperatura y al paso de tiempo, y a su vez, fueron dimensionadas con un calibre digital de 150 mm con una precisión de 0.01 mm.

Para estudiar la cinética del proceso de oxidación se llevó a cabo un seguimiento gravimétrico, empleando la misma balanza de precisión. Para lo cual, periódicamente se efectuaron paradas en el proceso, en las cuales se extrajeron las muestras bajo estudio a diferentes intervalos de tiempo. Durante la primera semana de oxidación las pesadas se realizaron cada 24 h, ya que el inicio del crecimiento de la capa de óxido suele tener una cinética más rápida en las primeras horas de oxidación. Las siguientes paradas se efectuaron a tiempos más largos.

4.6. Técnicas de caracterización empleadas

Esta sección describe la relación de técnicas de caracterización que se han empleado en este trabajo (esquematizadas en la Figura 4.10) y sus parámetros de operación.

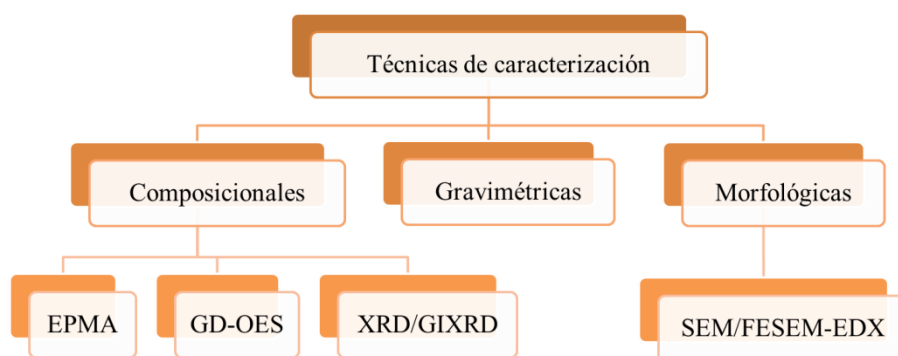


Figura 4.10. Esquema de la utilidad de cada una de las técnicas de caracterización.

- * La composición elemental de los recubrimientos fue determinada mediante microsonda electrónica de barrido (**EPMA**) y, en algunos casos por espectrometría de emisión de descarga luminiscente (**GD-OES**).
- * La elucidación de las fases cristalinas formadas fue mediante el empleo de difracción de rayos X (**XRD**) en dos geometrías diferentes, Bragg-Brentano e incidencia rasante (**GIXRD**).
- * Para evaluar la cinética de oxidación se dimensionaron las probetas antes ser sometidas a oxidación y se realizó un seguimiento de su peso a diferentes intervalos de oxidación (**gravimetría**).
- * La morfología y la composición semicuantitativa de la superficie y de la sección transversal de las muestras bajo estudio se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido convencional (**SEM**) o de emisión de campo (**FESEM**) acoplado a la espectrometría de energía dispersiva de rayos X (**EDX**).

4.6.1. Microsonda electrónica de barrido (EPMA)

La composición cuantitativa elemental de los recubrimientos en superficie tras la deposición se determinó mediante EPMA. Esta técnica es capaz de analizar químicamente pequeñas áreas de materiales sólidos (la superficie ha de ser conductora), con alta resolución espacial y sensibilidad.

La resolución espacial, bajo condiciones normales, está limitada a 1 μm debido a la difusión del haz en el interior de la muestra. Puede detectar un amplio rango de elementos, desde el berilio hasta el uranio, con un límite de detección generalmente de 0.1%at. La mayoría de estos equipos operan en un rango de presión de $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ Pa [324, 325].

El dispositivo utilizado fue el JEOL SuperProbe JXA-8900 M, que se encuentra en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME), ubicado en el campus de Moncloa de la Universidad Complutense de Madrid.

El equipo dispone de un haz de electrones de alta energía (0.2-40 kV) que se focaliza sobre una zona de la superficie de la muestra (máximo 80-90 mm), para provocar la ionización de los átomos y que los electrones más externos se exciten provocando la emisión de rayos X a una determinada longitud de onda característica de cada elemento.

Los rayos X son detectados y medidos mediante el acoplamiento de dos detectores distintos. El primero de ellos es un EDX, que proporciona una medida sencilla y rápida a partir de la energía de los rayos X emitidos por los elementos que componen la muestra. Por el otro lado, la EPMA también dispone de cuatro espectrómetros de longitud de onda (*Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer*, WDS), que son más precisos y poseen niveles de detección más bajos, al determinar la longitud de onda de los rayos X emitidos de una zona más concreta de la muestra [326]: dos convencionales de cuatro cristales con detector de flujo y otros dos de alta intensidad con dos cristales con detector sellado de xenón [327]. El equipo posee un rango de detección de longitud de onda de entre 0.087 y 9.3 nm y la resolución de los espectrómetros de WDS es de 10 eV.

Para poder obtener resultados cuantitativos es necesario que la superficie sea conductora y lo más plana posible (acabado especular), así mismo se han de identificar las líneas correspondientes a cada longitud de onda características y compararlas con las intensidades emitidas por muestras patrón [325]. En la Tabla 4.5 se indican los parámetros seleccionados para realizar los análisis y los patrones empleados.

Tabla 4.5. Parámetros seleccionados y patrones empleados para el análisis por EPMA.

Parámetro		Elemento	Patrón
Corriente de la sonda	50 nA	N	Nitruro de titanio (TiN)
Voltaje de aceleración	20 kV	O y Zr	Óxido de circonio (ZrO ₂)
		Al, Si, Cr y Fe	Elemento puro
Tiempo de adquisición	250 ms	Y	Fosfato de itrio (YPO ₄)
Diámetro de sondeo	1 μm	Nb	Niobato de litio (LiNbO ₃)

Una particularidad de este equipo, es que los análisis se programan al inicio de la sesión y el equipo posteriormente procede a realizarlos en las zonas marcadas. El portamuestras de latón empleado (Figura 4.11) permite colocar nueve muestras de una sola vez.

Las muestras son dispuestas de tal manera que su superficie queda al ras de la parte superior del portamuestras y lo más plana posible. Además, se coloca cinta de grafito en uno de los extremos de cada muestra, para asegurar un buen contacto eléctrico entre la muestra y el portamuestras y evitar que la muestra se cargue.

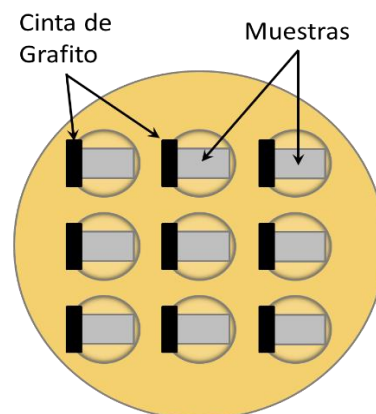


Figura 4.11. Esquema del portamuestras empleado en los análisis por EPMA.

4.6.2. Espectrometría de emisión de descarga luminiscente (GD-OES)

El perfil composicional cuantitativo de los recubrimientos de CrAl(Y,Zr)N tras la deposición y tras los ensayos de oxidación se determinó mediante GD-OES.

Esta técnica de análisis se fundamenta en la espectrometría de emisión óptica acoplada a una lámpara de descarga luminiscente (fuente de excitación). Durante el análisis por GD-OES, la muestra, que actúa como cátodo, es erosionada por el bombardeo de iones de Ar^+ de baja energía (<50 eV) en vacío, procedentes de la descarga luminiscente en forma de plasma. Los átomos liberados de la superficie de la muestra son excitados en el plasma, por lo que emiten fotones con longitudes de onda características de cada elemento. Dichas longitudes de onda son detectadas por los espectrómetros. La intensidad de la señal es directamente proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra. Las altas velocidades de erosión (>1 $\mu\text{m}/\text{min}$) permiten obtener medidas muy rápidas (unos segundos o pocos minutos). Además, si el equipo dispone de fuente de radio frecuencia (RF) se pueden analizar también muestras aislantes.

Las muestras se caracterizaron en el equipo comercial JY 10000 RF de Horiba Jobin Yvon, que se encuentra en las instalaciones de la Asociación de la Industria Navarra (AIN). El equipo está compuesto por la cámara de descarga, donde se dispone la muestra, y tres espectrómetros (dos policromadores y un monocromador). Este equipo también dispone de una fuente de RF para producir la descarga, por lo que puede analizar muestras conductoras y aislantes.

La cámara de descarga (Figura 4.12 a) está formada por un bloque de acero inoxidable, que contiene un ánodo tubular de cobre (diámetro de 4 mm) rodeado de una cerámica aislante. El extremo de la cámara que queda al aire termina en una junta tórica que se cierra con la muestra a analizar, de tal manera que esta queda frente al ánodo a una distancia de 0.1 mm. Sobre la parte trasera de la muestra se coloca un bloque de cobre, que aplica la RF y que lleva conectado un sistema de refrigeración para evitar el calentamiento de la muestra debido al arranque de material de su superficie. El lado de la cámara que conecta con la parte óptica, cuenta con una entrada de Ar (99.9995%) y con varias salidas para generar el vacío necesario. Al final de ese extremo, se encuentra una lente focalizadora que recoge la luz proveniente de la pérdida de energía sobrante de los elementos del material arrancado al volver al estado fundamental, y que es dirigida a la parte óptica del equipo (Figura 4.12 b).

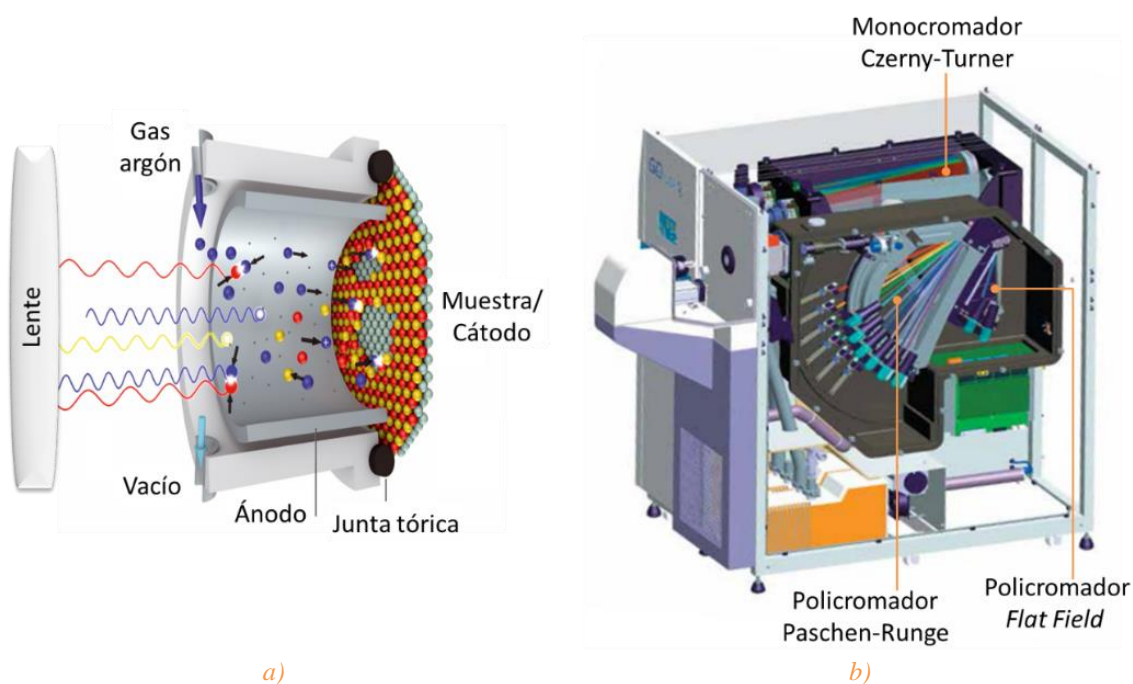


Figura 4.12. a) Esquema del funcionamiento de la cámara de descarga [328] y b) esquema del sistema óptico del equipo Horiba Jobin Yvon JY 10000RF [329]

La luz que atraviesa dicha lente pasa al sistema óptico y seguidamente es separada en dos haces que van a parar a dos espectrómetros, un policromador en configuración Paschen-Runge (distancia focal de 1 m) y un monocromador del tipo Czerny-Turner. El haz que va al policromador pasa través de una rendija de entrada de $20\text{ }\mu\text{m}$ que dirige la luz a una red de difracción cóncava de 2400 líneas/mm, para separar la luz en las diferentes longitudes de onda que la componen, que son detectadas por los tubos fotomultiplicadores fijos para que cada uno detecte un elemento.

El equipo utilizado además cuenta con un policromador *Flat Field* adicional que permite extender el rango espectral del instrumento (110-800 nm) utilizando una red de difracción holográfica de 1.200 líneas/mm, lo que permite la determinación de elementos alcalinos (ej.: Li, F y K) y por tanto una detección simultánea de 48 elementos.

El monocromador cuenta con una red holográfica plana de 2400 líneas/mm y puede configurarse para detectar la longitud de onda deseada de un elemento adicional, el que se quiera, aunque esta opción no ha sido empleada en este trabajo.

Para la realización de las caracterizaciones de este trabajo únicamente se emplearon las líneas de emisión contenidas en el policromador. La Tabla 4.6 recoge las líneas de emisión utilizadas para la detección de los elementos relevantes.

Tabla 4.6. Líneas de emisión de los elementos relevantes analizados.

Elemento	Longitud de onda (nm)
N	149.26
O	130.22
Al	396.16
Cr	425.44
Fe	371.99
Y	371.03
Zr	339.20

Para poder obtener los perfiles de composición de manera cuantitativa fue necesario calibrar el equipo con materiales de referencia certificados (*Certified Reference Materials*, CRMs), en el caso de los recubrimientos empleados en este trabajo fueron Al, Cr, C, Fe, Mo, N, O, Ti, W, V, Zr, Y, Ga, H, Ar, Si, Sn, Mg, Co, Ni, Cu, P y Mn. Antes de medir cada muestra, además fue verificado con hierro puro para tener la línea base.

En la Tabla 4.7 se indican los parámetros seleccionados para realizar los análisis. Para el tratamiento de datos y la obtención final de los perfiles se empleó el programa Quantum Intelligent Quantification (IQ) [330].

Tabla 4.7. Parámetros seleccionados para el análisis por GD-OES.

Potencia de la fuente	40 W	Adquisición de la línea base	5 s
Presión de la cámara	650 Pa	Recogida de datos durante el arranque de material	0.5 s/pto.
Tiempo de limpieza previa de la cámara	20 s	Tiempo de análisis	180 s

4.6.3. Difracción de rayos X (XRD y GIXRD)

La determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras tras la deposición y tras los ensayos de oxidación a los que fueron sometidas se realizó mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos X (XRD) en dos geometrías diferentes, Bragg-Brentano o incidencia normal e incidencia rasante (GIXRD).

La difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda del orden de ångström (Å) sobre un sólido. Si el sólido posee fases cristalinas (orden atómico de largo alcance) se produce un efecto de interferencia constructiva de las ondas de rayos X dispersadas por cada átomo, que provocan un cambio en la amplitud máxima, que es registrada por los detectores (Figura 4.13). Lo que resulta en un patrón de difracción característico de cada fase, que puede ser interpretado a partir de la Ley de Bragg (ec. 4.15) [331].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{ec. 4.15})$$

siendo d la distancia interplanar, θ el ángulo entre los rayos X incidentes y los planos de dispersión, n un número entero y λ la longitud de onda de los rayos X incidentes ($K_{\alpha 1}(\text{Cu}) = 1.540598 \text{ Å}$).

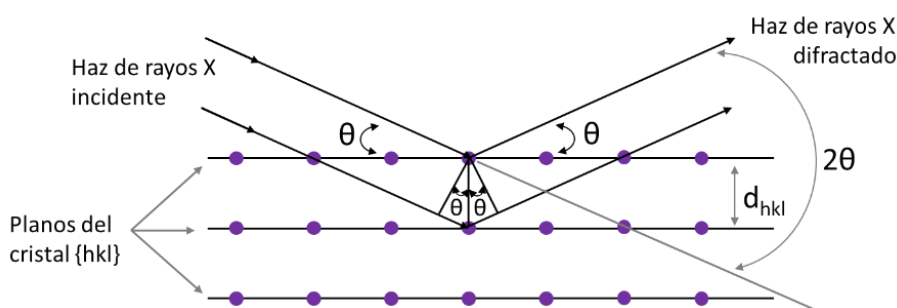


Figura 4.13. Difracción de rayos X a través de un sólido cristalino [331]

Los difractogramas de rayos X recogen los datos de intensidad de haz reflejada elásticamente en función del ángulo de difracción (2θ), obteniéndose una serie de máximos de difracción que mediante el estudio de su posición e intensidad permiten obtener información acerca de la estructura cristalina y de los compuestos cristalinos presentes en las muestras. La gran limitación de esta técnica de caracterización, es que no es capaz de detectar la presencia de fases amorfas.

Como se ha comentado anteriormente, en este trabajo se han utilizado dos geometrías (Figura 4.14):

- * **Bragg-Brentano:** el haz incidente y el detector se colocan a igual distancia y ángulo con respecto al plano de la superficie de la muestra. El ángulo 2θ varía de forma continua (Figura 4.14 a).
- * **Incidencia rasante:** el detector se sitúa paralelo a la superficie de la muestra para recoger el haz difractado por los planos de la red cristalina. El haz incidente se fija a un ángulo de incidencia, α , cuyo valor se encuentra entre 0.5° y 5° , de forma que cubre un gran área concreta de la muestra y penetra superficialmente. Al variar el ángulo de incidencia se modifica la profundidad de penetración de los rayos X, lo que permite analizar la presencia de diferentes capas de un recubrimiento con arquitectura multicapa o el crecimiento de óxidos cristalinos a distintas profundidades (Figura 4.14 b) [332, 333].

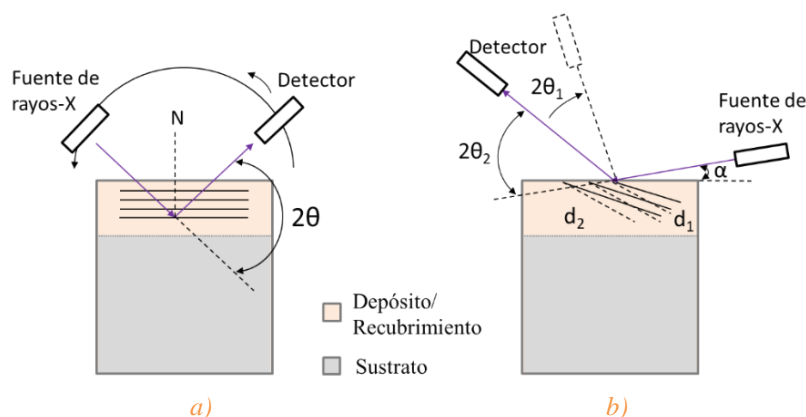


Figura 4.14. Esquema del funcionamiento de la XRD en (a) Bragg-Brentano e (b) incidencia rasante [333, 334].

La caracterización se llevó a cabo en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de difracción de rayos X situado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). El equipo que se empleó fue un difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO MRD.

El dispositivo está construido en torno a un goniómetro de alta resolución en configuración horizontal equipado con tubo de rayos X de Cu (ánodo). A su vez posee un espejo de rayos X de cristal W/Si, para la óptica del haz incidente, y un colimador de haz paralelo (haz difractado) con monocromador secundario plano de cristal de grafito. Como plataforma portamuestras, dispone de una cuna Euleriana con movimientos programables de ϕ , ψ , X, Y, Z [335]. Las condiciones seleccionadas para ambas geometrías se recogen en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Parámetros seleccionados para el análisis por XRD y GIXRD.

Parámetro	Bragg-Brentano	Incidencia rasante
Voltaje de aceleración	45 kV	
Intensidad de corriente	40 mA	
2 θ inicial-2 θ final	10°-100°	
Tamaño de paso 2 θ	0.050°	
Tiempo por paso	3.0 s/paso	
Ángulo rasante, α	-	0.5°

Para facilitar la identificación de los patrones de las especies cristalinas presentes en las muestras, se consultaron las fichas provenientes del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) con más de 2000 compuestos, recopiladas por el Centro Internacional de Datos de Difracción (*International Centre for Diffraction Data*, ICDD) [335]. Para el tratamiento de esta completa base de datos se empleó el programa PANalytical X'Pert HighScore.

4.6.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM/FESEM-EDX)

La evaluación de la morfología y la composición semicuantitativa de la superficie y de la sección transversal de las muestras, tras la deposición y tras el ensayo de oxidación, se llevó a cabo mediante SEM o FESEM, en el caso de las muestras con recubrimientos en multicapas, acoplado a un EDX.

A diferencia de la microscopía óptica, cuya resolución se encuentra limitada por la longitud de onda del espectro visible, estas técnicas emplean un haz de electrones altamente acelerados (1-50 kV) mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el filamento (cátodo), que se dispone en el cañón de electrones, y el ánodo. Dicho haz puede ser focalizado gracias al uso de lentes magnéticas [336] (ver Figura 4.15), lo que mejora la resolución y la profundidad de campo. El barrido de la muestra en líneas paralelas permite obtener imágenes tridimensionales a partir de las señales emitidas por la muestra con una resolución de hasta 1 nm para la FESEM [337].

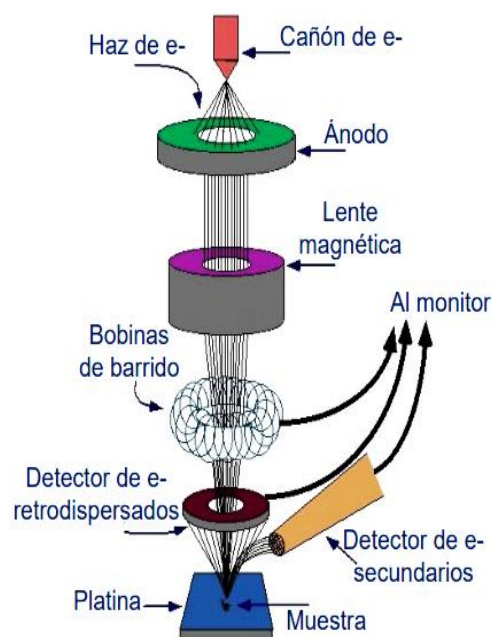


Figura 4.15. Esquema componentes de un SEM.

El SEM/FESEM permite obtener imágenes microscópicas mediante la detección de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE), así como de los rayos X emitidos al estar acoplado a un EDX. A diferencia de la EPMA, en esta técnica SEM/FESEM-EDX no se han empleado patrones que permitan obtener composiciones obtenidas en este caso únicamente son semicuantitativas.

La profundidad de penetración de cada uno de los electrones es dependiente de la muestra que se esté analizando, así como del voltaje de aceleración y del voltaje mínimo de emisión siguiendo la fórmula de Castaing (ec. 4.16) [338].

$$P.A. = 0.033 (E_0^{1.7} - E_C^{1.7}) \cdot \frac{P_{at}}{\rho \cdot Z} \quad (\text{ec. 4.16})$$

siendo P.A. la profundidad de análisis (μm), E_0 el voltaje mínimo de emisión (keV), E_C el voltaje de aceleración (kV), P_{at} el peso atómico (g/mol), ρ la densidad (kg/m^3) y Z el número atómico.

En la Figura 4.16 se representa esquemáticamente los diferentes tipos de emisiones que se generan al hacer incidir el haz de electrones sobre una muestra y su rango de energía [339].

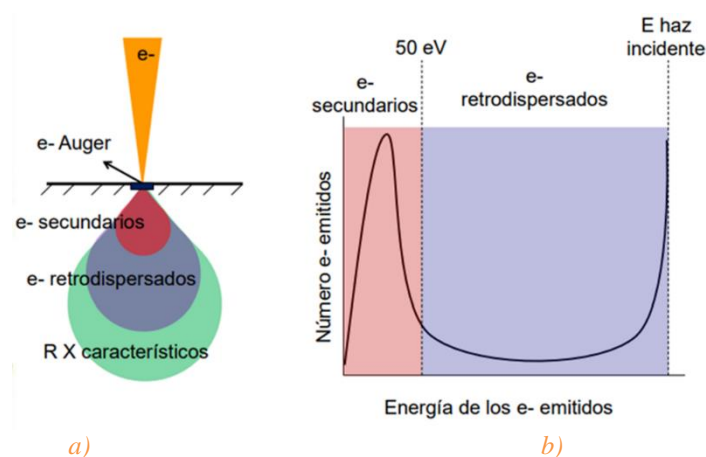


Figura 4.16. Esquema de a) las señales emitidas por una muestra en SEM y b) su rango de energías [340].

- * Los **SE** corresponden a electrones de baja energía ($<50 \text{ eV}$) que son emitidos por los átomos más superficiales de la muestra al hacer incidir el haz de electrones, por lo que nos permiten observar la textura y la morfología de la superficie. Su emisión varía con la inclinación o las irregularidades de la superficie con respecto al haz incidente (Figura 4.17).

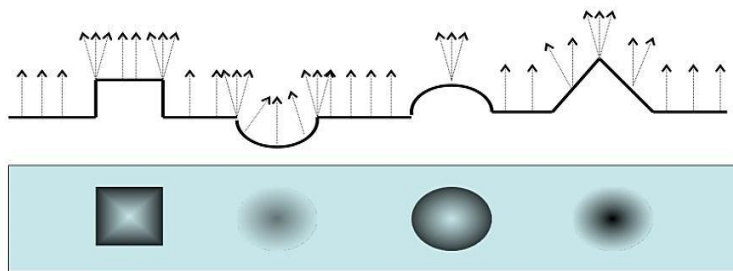


Figura 4.17. Esquema de las diferentes topografías observadas según inclinación de la superficie [341].

- * Los **BSE** son más energéticos que los SE, ya que provienen de los electrones pertenecientes al haz incidente que han sido dispersados elásticamente por los átomos de zonas algo más profundas de la muestra. La intensidad de la señal obtenida depende del número atómico, Z , por lo que en consecuencia proporcionan información de variaciones composicionales de la muestra [342]. Esas variaciones se ven en escala de grises, por lo que las tonalidades más claras se corresponden a átomos de mayor número atómico, debido a que los electrones tienen una mayor probabilidad de rebotar en ellos.
- * Los **rayos X**, recogidos por el EDX, son generados por la colisión entre un electrón externo y otro perteneciente a las capas más internas de los átomos que componen la muestra, lo que provoca la generación de una vacante electrónica. Esa vacante es rápidamente ocupada por otro electrón de las capas más externas, y es dicha transición la responsable de la emisión de los rayos X (Figura 4.18).

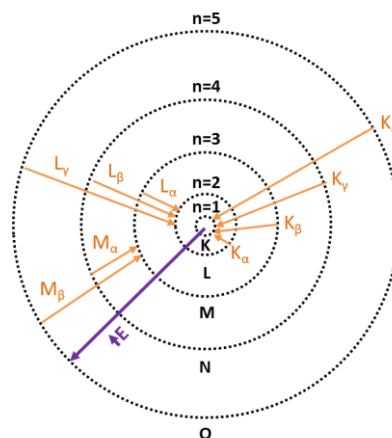


Figura 4.18. Transiciones electrónicas que dan lugar a la emisión de rayos X detectados por el EDX [323].

- Si la transición se produce a la capa más interna se llama radiación tipo K.
- Si la transición ocurre a capas más externas, se denomina transición L, M, N, etc. en función de la naturaleza de los orbitales p, d, f, etc.

Las energías de los rayos X emitidos son características de cada átomo, lo que permite su identificación y cuantificación de forma semicuantitativa [343].

La diferencia esencial entre un SEM y un FESEM se debe al sistema de generación de electrones. El FESEM emplea un cañón de emisión de campo que le permite obtener haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que se traduce en una mejor resolución espacial. Además, al poder trabajar a potenciales muy bajos (0.02-5 kV) ayuda a minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras. A su vez, el FESEM utiliza detectores dentro de la lente (*in lens*), por lo que se optimiza la detección para obtener el máximo rendimiento del microscopio [344].

En ambos casos, la zona expuesta de la muestra debe estar limpia, seca y ser resistente al alto vacío del equipo, así como tener una buena conductividad eléctrica. En el caso de materiales no conductores será necesario depositar una delgada capa metálica, normalmente, de oro si se quieren obtener una micrografía de mejor calidad o de grafito si se requiere realizar microanálisis por EDX [345].

En este estudio se han empleado dos dispositivos, un SEM JEOL JSM-820 que se encuentra en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Técnicas Geológicas, y un FESEM JEOL JSM 7600F, perteneciente al CNME. Ambos ubicados ambos en el campus de Moncloa de la Universidad Complutense de Madrid.

El microscopio JEOL JSM-820, al ser un SEM convencional, está provisto de un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de wolframio. Los detectores a 25 kV y a 8 mm de distancia de trabajo obtienen una resolución de 3.5 nm y 10.0 nm para SE y BSE, respectivamente. Dispone de un detector EDX, constituido por un cristal de silicio dopado con litio, que debe ser mantenido en frío mediante nitrógeno líquido, con una resolución de 133 eV. El programa para la adquisición y tratamiento de los análisis es el EDX Oxford ISIS-Link y los parámetros utilizados se recogen en la Tabla 4.9 [346].

Por otro lado, el JEOL JSM 7600F dispone de una fuente de emisión de campo, que cuenta con un alambre de wolframio que finaliza en una punta muy aguda y que va soldada sobre un filamento de wolframio en forma de V. La punta tiene un radio menor de 100 nm lo que le permite concentrar un campo eléctrico muy alto. Cuando la punta se pone a un potencial de 3-5 keV con respecto al ánodo, el campo eléctrico puede superar 107 V/cm. En esta situación, la barrera de potencial que deben de superar los electrones para escapar de la punta se estrecha tanto que pueden atravesarla sin necesidad de aportar energía térmica adicional. Concretamente, este equipo emplea una fuente de emisión de

campo de efecto Schottky [327]. Los parámetros empleados para la caracterización de las muestras de esta Tesis han sido los resumidos en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Parámetros seleccionados para el análisis por SEM/FESEM-EDX.

Parámetro	SEM	FESEM
Intensidad de corriente	50-80 mA	1 pA-200 nA
Voltaje de aceleración	20 kV	0.1-30 kV
Distancia de trabajo	15 nm	8 mm

4.6.4.1. Preparación metalográfica: corte transversal

Este proceso es necesario para medir el espesor y observar la morfología de los recubrimientos y de las intercaras de este con la atmósfera y con el acero mediante SEM.

Primero se realiza un corte transversal con una cortadora de hilo de diamante, ya que ejerce un menor calentamiento sobre la zona de corte que la de disco, lo que se traduce en una reducida modificación de la microestructura del sustrato y una disminución del riesgo de delaminación del recubrimiento. La cortadora empleada se encuentra en la sección de preparación de muestras del CNME.

Para facilitar el desbaste y pulido asociados a la preparación metalográfica, las probetas se embuten en caliente verticalmente con una resina fenólica en polvo en una embutidora que aplica calor y presión para producir su polimerización.

El siguiente paso a seguir es el desbaste, eliminando el material deformado durante el corte y obteniendo una superficie virtualmente plana. Para ello se han empleado discos de lija de SiC de granulometría decreciente desde P240 a P2400 en una pulidora rotatoria manual. Cada vez que se cambia de disco es necesario limpiar adecuadamente la probeta con agua abundante, así evitamos que se produzcan rayas más profundas por partículas que hayan podido quedar adheridas a la superficie procedentes de discos anteriores.

A continuación, se efectúa el pulido, que elimina las rayas producidas tras el desbaste y la zona deformada plásticamente, hasta obtener un acabado especular. Se realiza en el mismo equipo que el desbaste pero sobre un paño impregnado con un abrasivo fino, en este caso una suspensión de polvo de diamante (3 μm). Posteriormente se limpia la muestra con agua y alcohol y se seca con aire caliente. Finalmente se observa la superficie con un microscopio óptico. Entre cada uno de los pasos indicados las

muestras se almacenan en un desecador con sílice, para protegerlas de la exposición a la humedad y a la atmósfera de aire.

Para la preparación previa a la observación en el microscopio electrónico se evapora grafito sobre la superficie de la pastilla para hacerla más conductora y evitar la acumulación de carga eléctrica producida por la incidencia de los electrones; así se pueden obtener resultados e imágenes de mejor calidad. El equipo utilizado para ello se encuentra en el CAI de Técnicas Geológicas.



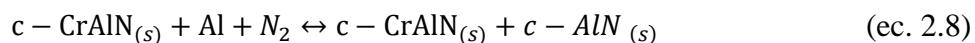
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo recoge los resultados que se han obtenido al caracterizar, por las técnicas mencionadas anteriormente, las probetas de sustrato (acero P92) protegidas con los recubrimientos bajo estudio tanto tras su deposición, como tras haber sido expuestas a una atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar. Serán comparadas con la ganancia de peso mostrada por el sustrato desnudo. Dicha exposición de los resultados ha dado pie a su interpretación y discusión en este mismo capítulo.

5.1. Recubrimientos base CrAlSiN

Los recubrimientos base CrAlSiN han mostrado tener buenas propiedades de dureza, resistencia al desgaste y a la oxidación a alta temperatura respecto al CrN. Esto se debe a la presencia de aluminio y silicio, que proporcionan endurecimiento por solución sólida y que son elementos pasivables que generan óxidos protectores (Al_2O_3 y SiO_2) adicionales al Cr_2O_3 [69]. Además, en los casos en los que se supera el límite de solubilidad de dichos elementos en la estructura fcc del CrN (c-CrN) puede ocurrir:

- * En el caso del **aluminio**, desembocaría en la descomposición isoestructural del CrAlN en c-CrAlN y c-AlN, bajo un mecanismo de degradación espinodal (ec. 2.8), seguido de la transformación de la fase c-AlN metaestable en h-AlN (ec. 2.9).



Esto conllevaría peores propiedades mecánicas y tribológicas, así como modificaciones en el volumen del recubrimiento que podrían provocar agrietamientos, que favorecieran el fallo del mismo [260, 261, 262].

- * El **silicio**, en cambio, induce la formación de una estructura nanocompuesto formada por el Cr(Al)N y una matriz amorfa del Si_3N_4 : nc-Cr(Al)N/a- Si_3N_4 . Estas estructuras ofrecen un incremento de las propiedades mecánicas y tribológicas y elevada estabilidad a altas temperaturas respecto a las estructuras en monocapa [214, 265, 266].

Por tanto, en este bloque de recubrimientos se ha querido abordar el estudio de recubrimientos cuaternarios CrAlSiN con estructuras monocapa y multicapa con respecto a su resistencia a la oxidación en atmósferas de vapor, así como su estabilidad térmica. Se ha evaluado el comportamiento de un total de doce sistemas. De esos doce sistemas, diez se han realizado en estructura monocapa y los otros dos en estructura multicapa. La Figura 5.1 muestra un esquema de las diferentes arquitecturas planteadas en este primer bloque de recubrimientos.

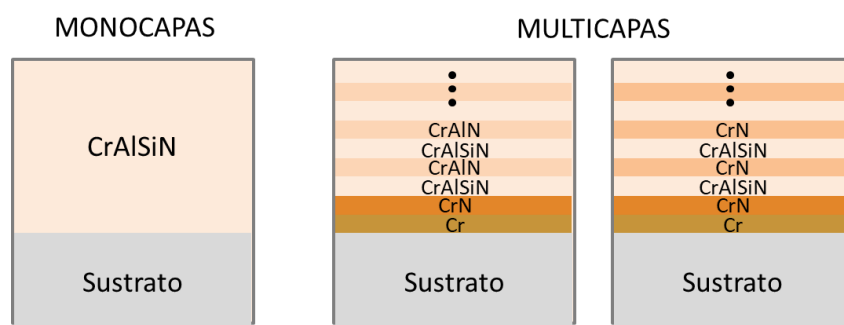


Figura 5.1. Esquema de las diferentes arquitecturas de los recubrimientos base CrAlSiN.

5.1.1. Monocapas

Los diez recubrimientos de CrAlSiN en arquitectura monocapa se han aplicado en dos equipos de deposición distintos, por lo que la Figura 5.2 muestra un esquema de las dos cámaras de deposición y del utillaje empleado, así como de la colocación de los cátodos respecto de las probetas a recubrir.

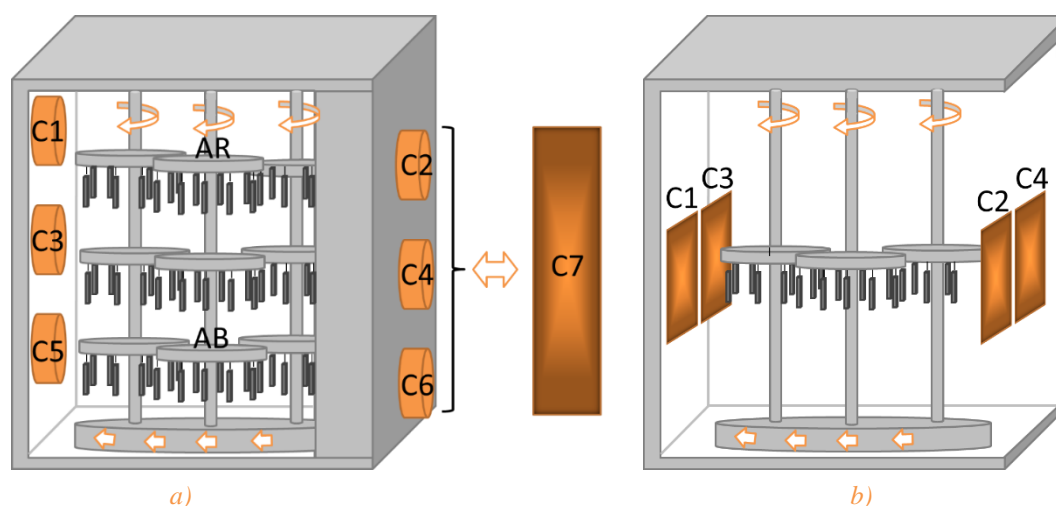


Figura 5.2. Esquema de la colocación de las muestras en el utillaje y de los cátodos (C) en el interior de las cámaras de deposición del equipo a) IONON MZR 323 de METAPLAS (monocapas 1-4) y b) CemeCon® CC800/8 (mnocapas 5-8).

Donde se puede apreciar que en el primer equipo (Figura 5.2 a) existe un ligero desfase en la altura de los cátodos del lado izquierdo y los del lado derecho. Además, teniendo en cuenta que son un total de diez recubrimientos, para poder diferenciarlos y nombrarlos de una manera sencilla, la nomenclatura empleada para su codificación ha sido en función: (1) del orden temporal en el que se han depositado teniendo en cuenta las necesidades encontradas, que es designado bajo números correlativos, y (2) de su posición en el utillaje en el interior de la cámara de deposición, que ha sido nombrada de la siguiente manera: AR=arriba, AB=abajo y si no tiene designación es que su posición fue en la parte central de la cámara (ver Figura 5.2 a).

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los diez recubrimientos de CrAlSiN en arquitectura monocapa se han depositado mediante diferentes técnicas de PVD y con una colocación de los cátodos empleados a los que se han aplicado distintos voltajes en función de la composición de cada cátodo. A su vez, han sido depositados sobre probetas de acero P92 con una preparación superficial distinta en algunos casos, tal y como se detalla en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Relación de recubrimientos monocapa de CrAlSiN y sus diferencias.

		PVD	Naturaleza y potencia de los cátodos (voltaje aplicado en W)							Acab. superf.
			C1 (W)	C2 (W)	C3 (W)	C4 (W)	C5 (W)	C6 (W)	C7 (W)	
1	IONON MZR 323 de METAPLAS	CAE	Cr (6000)	AlSi12 (4500)	AlSi12 (4500)	Cr (6000)	Cr (6000)	AlSi12 (4500)		P240 P600 1200
2					Cr (6000)		AlSi12 (4500)			
3 AR		CAE + MS-DC	AlSi12 (6000)		Cr (6000)		AlSi12 (6000)		Si (1000)	
3 AB									Si (3500)	
4 AR										
4 AB										
5	CemeCon® CC800/8	MS-DC	AlCr20 (3000)	Si (1500)	AlCr20 (3000)	Al (3000)				Granallado
6				Si (3000)						
7		MS-MF	AlCr20 (6000)	Si (3000)	AlCr20 (6000)	Al (3000)				P600
8			AlCr20 (3000)	Cr (3000)	Cr (3000)	Si (3000)				

Recordatorio del diámetro de partícula (ϕ) para cada acabado superficial (acab. supef.): Granallado $\phi=0.045-0.07$ mm, P240 $\phi=58.5$ μm , P600 $\phi=25.8$ μm y P1200 $\phi=15.3$ μm .

Para analizar la repercusión de la variación de los parámetros de deposición y de la utilización de las distintas técnicas de PVD que han sido empleadas en la composición y la morfología de los recubrimientos antes de ser oxidados, primeramente se caracterizaron mediante EPMA y posteriormente por SEM.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 5.2 recoge, por tanto, para cada sistema depositado en monocapa, la composición elemental cuantitativa (en % atómico) y la relación Cr/Al, registrada por EPMA en superficie, así como el espesor total de la capa recubierta y el rango del diámetro de los *droplets* encontrados en superficie, medidos directamente sobre las micrografías realizadas por SEM (mostradas en los apartados de cada una de las monocapas).

Tabla 5.2. Composición elemental cuantitativa (%at.) por EPMA de los recubrimientos monocapa de CrAlSiN, depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P600, junto a su espesor total (e_{total}) y al rango del diámetro de los droplets (ϕ_{dop}), medidos por SEM tras la deposición.

	PVD	%at.						$\frac{Cr}{Al}$	e_{total} (μm)	ϕ_{dop} (μm)
		Cr	Al	Si	N	Fe	O			
1	CAE	33.78	12.87	4.73	47.52	0.77	0.33	2.62	1.8	2-36
2		21.74	24.03	5.08	47.80	0.96	0.38	0.90	2.9	2-75
3 AR	CAE + MS-DC	15.04	28.90	4.60	50.51	0.94	0.27	0.52	6.5	2-25
3 AB		18.39	28.01	3.91	48.83	0.70	0.15	0.66	5.6	2-25
4 AR		11.36	29.71	7.04	46.53	4.04	1.32	0.38	6.4	1-20
4 AB		13.80	30.00	7.17	44.06	4.69	0.28	0.46	4.7	1-20
5	MS-DC	23.53	22.09	1.72	52.32	0.34	-	1.06	4.1	-
6	MS-MF	16.71	14.57	13.78	54.06	0.88	-	1.14	3.2	-
7		10.42	9.44	20.79	59.35	-	-	1.11	4.8	-
8		33.87	2.61	5.31	58.21	-	-	13.04	4.9	2

Al comparar las dos tablas anteriores, se pueden extraer las primeras conclusiones de cada una de las monocapas de CrAlSiN depositadas:

- * Las **monocapas 1 y 2** se han aplicado mediante la misma técnica (CAE) y en las mismas condiciones de deposición, exceptuando el número y la proporción de los cátodos empleados. Es decir, para depositar la monocapa 1 se han empleado 3 cátodos de Cr y 3 de AlSi12, en una relación 1:1, pero para la monocapa 2 se redujo el número de cátodos a 4 y la relación Cr:AlSi12 a 1:3. Al aumentar la relación de cátodos a 1:3 en la deposición de la monocapa 2, se pretendía obtener un cierto aumento en el porcentaje de silicio, pero este valor no se ha visto alterado (en ambas es de $\approx 5\%$ at.). Este fenómeno puede deberse a que el silicio, por un lado, se caracteriza por una baja conductividad eléctrica (es un semiconductor), por lo que el arco no puede ser generado a menos que el cátodo de silicio sea calentado por encima de los 600-700°C para aumentar su conductividad eléctrica, y/o, por otro lado, posee baja

conductividad térmica y alta fragilización, por lo que un calentamiento local puede provocar el agrietamiento del cátodo durante la deposición [347].

Además, la temperatura de evaporación del silicio (1337°C) es relativamente superior a las de los otros elementos que componen los cátodos ($T_{\text{evap Al}}=1010^\circ\text{C}$; $T_{\text{evap Cr}}=1157^\circ\text{C}$) [348], por lo que su proporción en el plasma también puede verse afectada.

Sin embargo, en la monocapa 2 sí que se lograron obtener proporciones de Cr/Al en torno a 1, que era la composición deseada, dado que otros estudios han demostrado que es la proporción que ha mostrado mejores resultados frente a la oxidación en otras atmósferas a elevada temperatura.

Asimismo, a pesar de no haber modificado ningún otro parámetro más en la deposición, la monocapa 2 reflejó un mayor espesor total del recubrimiento (2.9 μm) y droplets superficiales de tamaño muy superior ($\phi_{\text{dop}}=2\text{-}75\text{ }\mu\text{m}$) que la monocapa 1 (1.8 μm y $\phi_{\text{dop}}=2\text{-}36\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente). Ambos parámetros podrían estar relacionados con la mayor presencia de aluminio en el plasma al depositar la monocapa 2, ya que, por un lado, es el elemento que se encuentra en mayor proporción (66%), respecto a un 44% en la configuración empleada para depositar la monocapa 1. Y por otro lado, es el elemento que menor temperatura de fusión y de evaporación tiene, en comparación con el silicio y el cromo [160]. Esto se traduce en una mayor tasa de deposición y en un aumento de la generación de *droplets*, que puedan unirse para dar lugar a otros de mayor tamaño como los observados en estas muestras.

- * Con el fin de lograr depositar mayores cantidades de silicio, se quiso probar a combinar la deposición por CAE con la MS-DC, al permitirnos la posibilidad de introducir un magnetrón puro de silicio. Dicha combinación se realizó en la deposición de las **monocapas 3 y 4**, variando entre sí únicamente la potencia aplicada al magnetrón acoplado (de 1000 a 3500 W, respectivamente). Sin embargo, sólo se obtuvieron los resultados esperados en las monocapas 4, donde el porcentaje de silicio llegó a alcanzar el 7%at. Pese a ello, la relación Cr/Al se vio afectada, obteniéndose mayores valores de aluminio que de cromo. A diferencia de las monocapas 4, las monocapas 3 obtuvieron una concentración de silicio semejante o relativamente inferior (3.91-4.60%at.) y

la relación Cr/Al se redujo aún más (0.52-0.66). No obstante, la variación de la potencia aplicada al magnetrón, no pareció tener gran incidencia en el espesor de los recubrimientos ni en el tamaño de los *droplets* superficiales formados.

Por otro lado, llama la atención el incremento de la cantidad de hierro detectada en las monocapas 4, y más cuando el espesor de ambos sistemas (6.4 y 4.7 μm) es semejante al obtenido por las monocapas 3 (6.5 y 5.6 μm). Atendiendo a estos resultados únicamente no es posible concluir la razón de ese hecho, necesitándose para ello la interpretación de los resultados de SEM-EDX y XRD de las muestras antes de la oxidación.

Los resultados obtenidos en relación al diámetro de los *droplets* superficiales, parecen indicar que la inclusión de la técnica MS-DC tiene una cierta incidencia en la reducción del tamaño de esos defectos, al comparar con los valores de los recubrimientos que únicamente han empleado la CAE.

- * Viendo que, por un lado, con la técnica CAE en solitario no se han logrado obtener porcentajes de silicio superiores al 5%at. y que únicamente con la inclusión de un magnetrón de silicio puro se ha podido registrar hasta un 7%at., y que, por otro lado, la presencia de MS-DC ha reducido en cierta medida los defectos superficiales, se decidió emplear esta última técnica por separado para la deposición de la **monocapa 5**.

Además, se decidió modificar la composición de los cátodos de CrAl para lograr obtener una relación Cr/Al lo más cercana a 1 y se empleó un único cátodo de silicio al que se le aplicó un bajo potencial (1000 W), para conseguir menores concentraciones de silicio y poder verificar si la cantidad de dicho elemento está ligada a la formación de cromia (como se verá más adelante). Ambos objetivos se lograron con las modificaciones descritas.

Para este sistema no se han podido registrar las dimensiones de los defectos superficiales, porque el recubrimiento ha mostrado una superficie excesivamente rugosa a causa de la preparación superficial de las probetas de acero P92, que en este caso fue la más basta de todas (granallado).

- * Para la deposición de las **monocapas 6, 7 y 8**, se decidió emplear la variante MS-MF, ya que según la bibliografía esta técnica ha mostrado mejores

resultados en la tasa de deposición aplicando menores valores de potencia a los cátodos que la MS-DC. Por lo que si aplicamos 3000 W a al magnetrón de silicio puro se espera obtener un mayor porcentaje de silicio.

La diferencia entre las tres monocapas es que se varió tanto la potencia aplicada como la composición de los cátodos. En la monocapa 6 sí que se lograron obtener los dos objetivos marcados, siendo el contenido en silicio de 13.78%at. y manteniéndose la relación Cr/Al próxima a 1. Esto último, también se mantuvo en la monocapa 7, aunque en estas se obtuvieron las mayores concentraciones de silicio (20.79%at.). Finalmente, la monocapa 8 fue la única con una relación Cr/Al muy superior a la unidad (13.04).

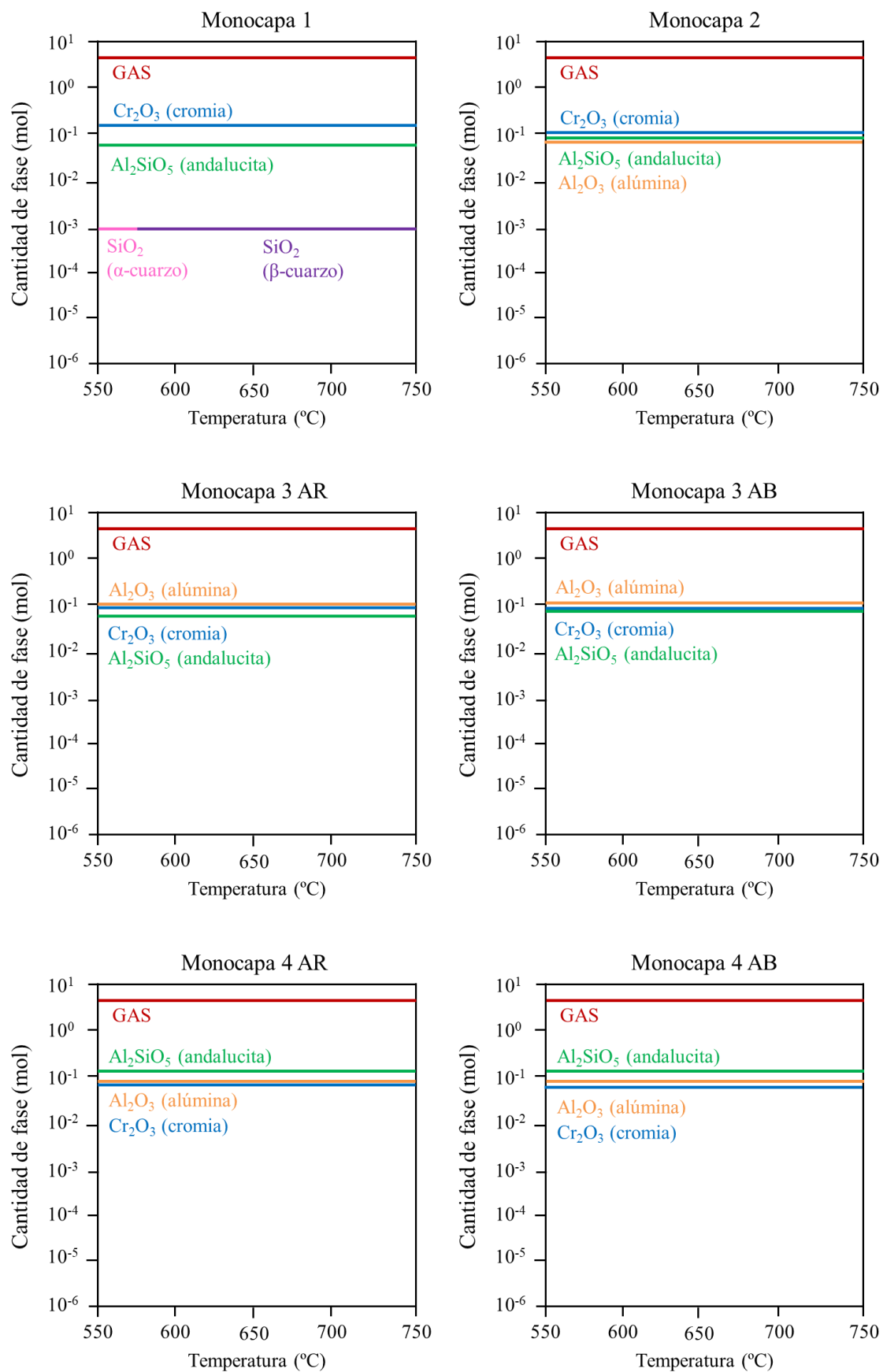
La monocapa 6, fue depositada sobre probetas con el mismo acabado superficial que la monocapa 5 (granallado), porque se depositaron en un segundo proceso a continuación de la deposición de la monocapa 5. Al igual que sucedía para estas, tampoco se pudo medir el tamaño de los droplets a causa del acabado tan rugoso.

Las monocapas 7 y 8, cuyos sustratos fueron desbastados hasta P600, revelaron *droplets* de $<2\ \mu\text{m}$ de diámetro. Por lo que, empleando la técnica de MS-MF y con una preparación superficial del sustrato lo suficientemente buena, la reducción de defectos superficiales es evidente.

5.1.1.1. Simulaciones termodinámicas

Para realizar las simulaciones termodinámicas de la interacción de cada una de las diez monocapas de CrAlSiN con la atmósfera de vapor, con el programa Thermo-Calc, se tomaron como datos iniciales las composiciones en superficie de cada recubrimiento, que fueron obtenidas por EPMA (Tabla 5.2). También se tomó una atmósfera de vapor de agua al 100% en un valor en exceso, a una temperatura de 650°C y una presión de 1 bar, como datos de entrada.

La Figura 5.3 muestra todas las fases termodinámicamente estables que surgen de dicha interacción. Se ha optado por mostrar un rango más amplio de temperaturas a la de interés, $\Delta T = \pm 100^\circ\text{C}$, para determinar la estabilidad termodinámica de las fases presentes a las condiciones de ensayo.



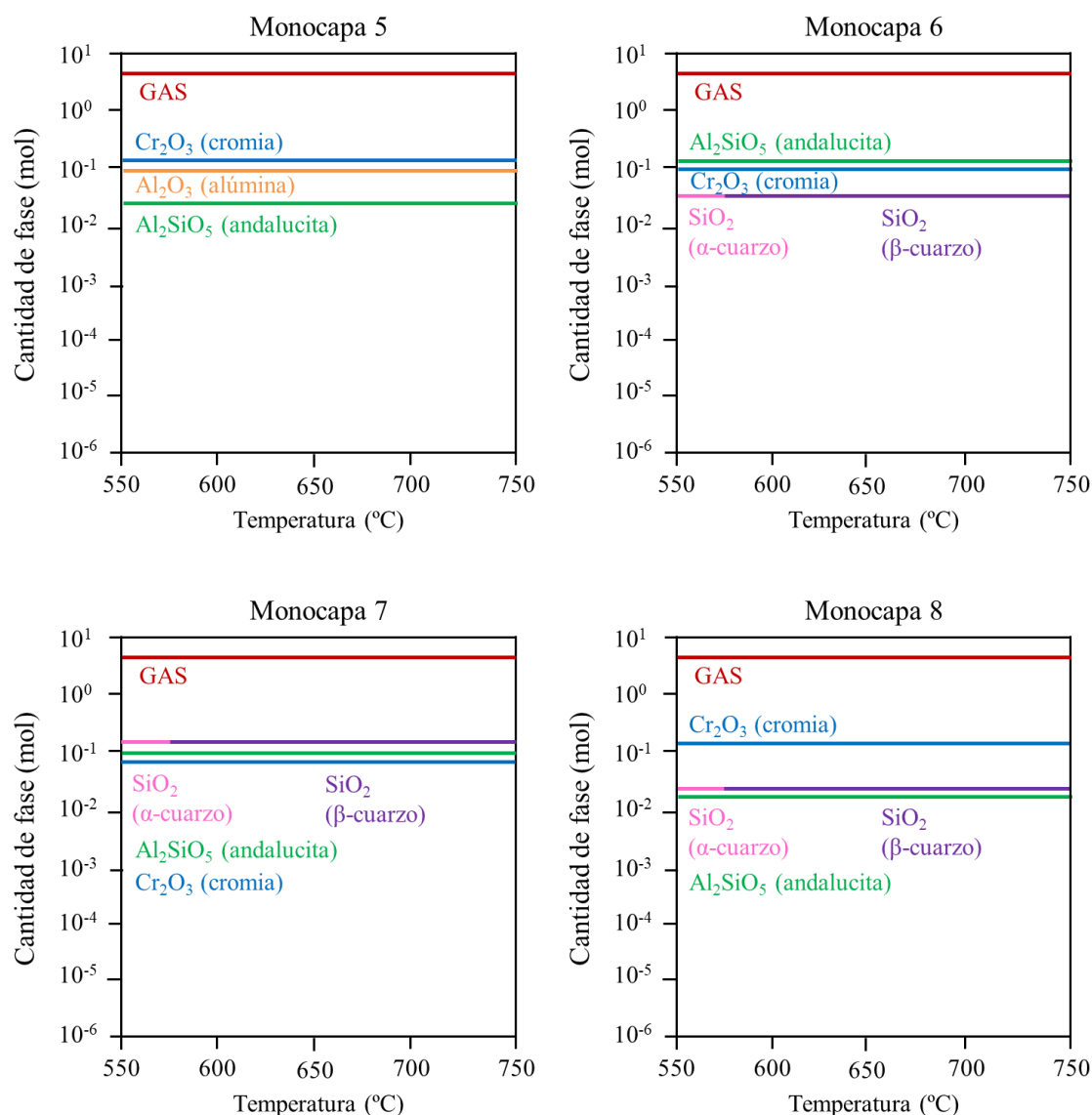
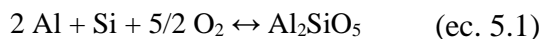


Figura 5.3. Fases termodinámicamente estables durante el proceso de oxidación en 100% vapor de agua a 550-750°C y 1 bar de los recubrimientos monocapa de CrAlSiN.

Al observar en conjunto todas las gráficas, sólo hay tres especies comunes:

- * La fase **GAS** (línea granate), cuya composición se muestra en la Figura 5.5.
- * La **andalucita** (línea verde), es un polimorfo del Al_2SiO_5 con estructura ortorrómbica. Es decir, la mitad de los átomos de aluminio está en cadenas octaédricas y la otra mitad en poliedros de coordinación 5 ligados por tetraedros de SiO_4 [349]. La composición teórica de dicho compuesto es 62.9%at. Al_2O_3 y 37.1%at. SiO_2 , pero los procedentes de la naturaleza poseen impurezas en su estructura cristalina (ej.: Fe_2O_3 , TiO_2 o CaO), por lo que la cantidad de alúmina se ve reducida por debajo del 60%at. [350].

La reacción de formación puede ser a partir de los elementos independientes con el oxígeno (ec. 5.1) o por la combinación de los óxidos (ec. 5.2) [351]:



Este polimorfo es estable en todo el rango de temperaturas, dado que los ensayos de oxidación se han realizado a presión atmosférica y para su transformación requiere de una cierta presión, como muestra su diagrama de fases (Figura 5.4) [352].

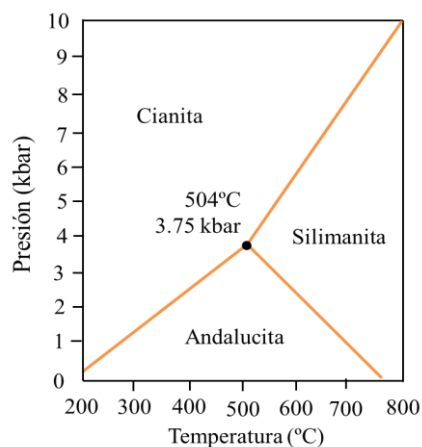
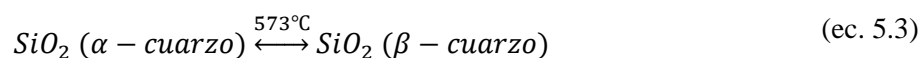


Figura 5.4. Diagrama de fases de Al_2SiO_5 [330].

- * El óxido de cromo (III), Cr_2O_3 , conocido como **cromia** (línea azul), con una estructura tipo corindón (empaquetamiento hexagonal compacto de los O^{2-} con los Cr^{3+} en dos tercios de los huecos octaédricos) [353].

Los otros dos compuestos cuya aparición varía de unas muestras a otras son:

- * El SiO_2 que presenta una transición de fase a 573°C del α -cuarzo (línea rosa), con estructura trigonal ($\rho=2.65 \text{ g/cm}^3$), al β -cuarzo (línea morada), con estructura hexagonal ($\rho=2.53 \text{ g/cm}^3$) (ver ec. 5.3). Dicha transición no supone la rotura de enlaces químicos ni ninguna distorsión en el tetraedro SiO_4^{4-} , dado que sólo tiene lugar una leve torsión [79]. A 650°C , la fase estable es el β - SiO_2 .



- * El óxido de aluminio (III), Al_2O_3 , conocido como **alúmina** (línea naranja). Su estructura, al igual que la de cromia, es de tipo corindón [353].

Analizando conjuntamente todos los resultados derivados de las simulaciones termodinámicas, también se pueden extraer las siguientes apreciaciones, en cuanto a la aparición o no de cada una de las fases sólidas, así como del orden en el que aparecen, que da idea de su menor o mayor contribución a la capa de óxidos:

- * El SiO_2 no coexiste con el Al_2O_3 , salvo conformando la andalusita (Al_2SiO_5).

- * Para que tenga lugar la formación del SiO_2 , desde el punto de vista termodinámico, el recubrimiento ha de cumplir con al menos una de las dos condiciones, tener: (1) un contenido de silicio superior o igual a 13.78%at. o (2) al menos un 30%at. de cromo y 4.73%at. de silicio
- * La formación de la Al_2O_3 también está delimitada a poseer un contenido de silicio inferior a 13.78%at. y que la relación de Cr/Al sea inferior a 2.82.
- * Para que el Cr_2O_3 sea la segunda fase predominante, el recubrimiento ha de disponer de al menos un 21.74%at. de cromo.
- * Sin embargo, si el contenido de cromo es inferior a 18.39%at. y el recubrimiento posee menos de un 3.91%at. de silicio, la segunda fase pasará a ser el Al_2O_3 .
- * Pero para que la segunda fase sea el SiO_2 , el recubrimiento ha de tener al menos un 20.79%at. de silicio, dado que si el contenido únicamente es superior o igual a 7.04%at. y también se halla en la composición al menos un 14.57%at. de aluminio, esa posición será tomada por la andalucita (Al_2SiO_5).

En cuanto a las fases volátiles que componen la fase **GAS**, para todos los recubrimientos se obtuvo la misma gráfica, mostrada en la Figura 5.5.

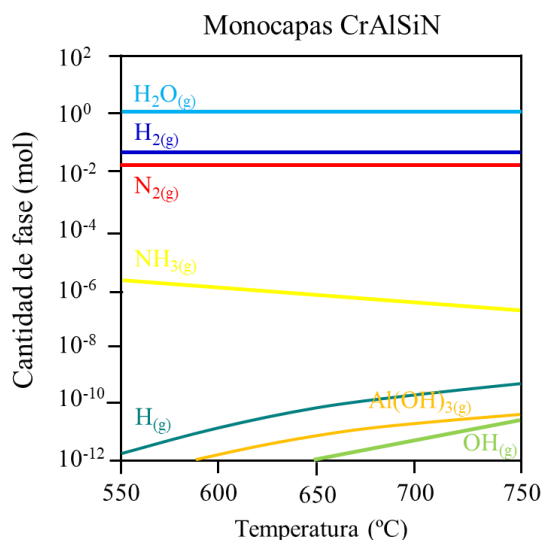
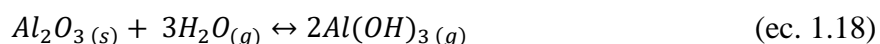
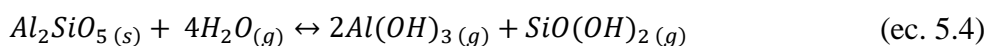


Figura 5.5. Composición de la fase GAS durante el proceso de oxidación en 100% vapor de agua a 550-750°C y 1 bar de los recubrimientos monocapa de CrAlSiN.

A 650°C los principales componentes volátiles que aparecen a concentraciones superiores a las partes por millón (ppm) proceden del medio de oxidación, del empleo de N₂ durante los períodos de calentamiento y enfriamiento realizados y/o del nitrógeno procedente del nitruro. Esos componentes son el vapor de agua (H₂O_(g)), el hidrógeno molecular (H_{2(g)}), el nitrógeno molecular (N_{2(g)}) y, al límite de la escala de las ppm, el amoníaco (NH_{3(g)}). Por debajo de las ppm hasta las partes por billón (ppb), la única especie procedente de los elementos metálicos de los recubrimientos es el hidróxido de aluminio (Al(OH)_{3(g)}). Por lo que teniendo en cuenta que los ensayos se han realizado en las mismas condiciones, se comprende que las variaciones composicionales de las diferentes monocapas de CrAlSiN son consideradas despreciables desde el punto de vista termodinámico. Esto sugiere que termodinámicamente sí es factible que se produzca la degradación de las fases sólidas Al₂SiO₅ y Al₂O₃ estables a las condiciones de ensayo (Figura 5.3), mediante las ec. 5.4 y 1.18:



No obstante, las concentraciones de Al(OH)_{3(g)} son tan bajas (ppb) que es probable que la formación de este compuesto no tenga un papel relevante en la posible degradación de los recubrimientos que causaría la volatilización de la capas de óxido que termodinámicamente se formarían durante los ensayos de oxidación en 100% vapor de agua a 650°C. Además, según la bibliografía [91] la formación de Al(OH)_{3(g)} a partir de Al₂O₃ tiene lugar a temperaturas superiores o cercanas a los 1300°C. En cuanto a la degradación del Al₂SiO₅ en vapor de agua no se ha reportado nunca antes.

5.1.1.2. Gravimetría e inspección visual

En la Figura 5.6 se representa el valor medio de la ganancia en masa por unidad de superficie que han ido experimentando las diferentes muestras ensayadas de cada uno de los recubrimientos monocapa de CrAlSiN y de las probetas de sustrato desnudo a lo largo del proceso de oxidación. Con ambos parámetros se puede deducir su cinética de oxidación. Los datos representados se calcularon restando a la masa inicial de cada probeta la masa medida después de cada intervalo de tiempo en el que se realizaron las paradas, divididas ambas entre la superficie inicial expuesta.

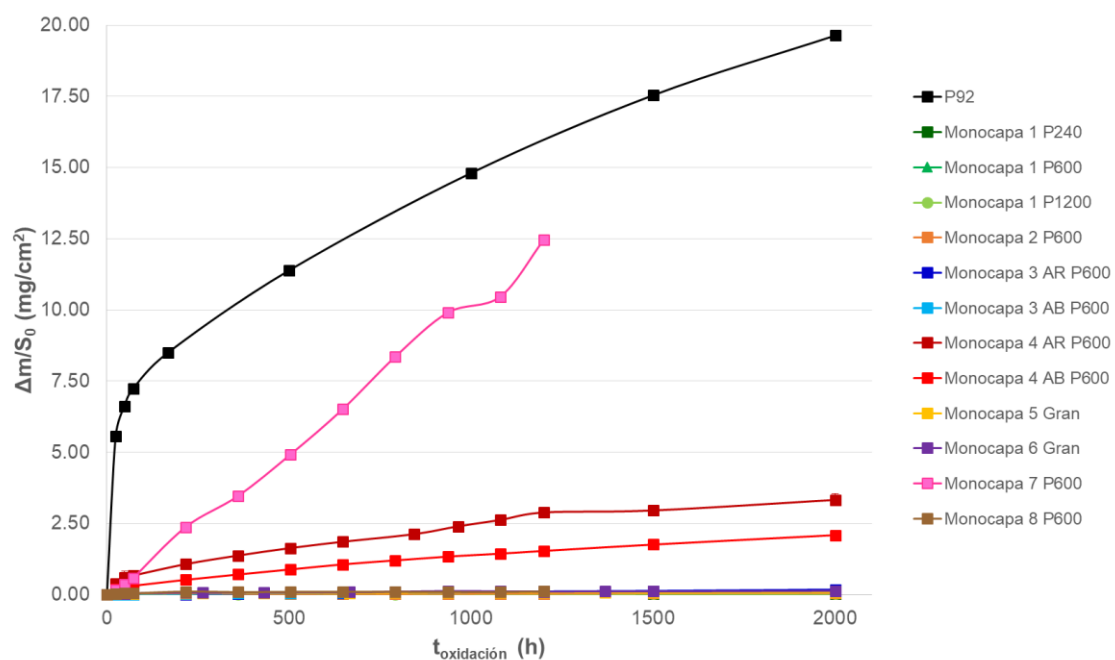


Figura 5.6. Curva gravimétrica del sustrato desnudo y recubierto por las monocapas de CrAlSiN en función del tiempo de oxidación a 650°C y 1 bar en atmósfera 100% vapor de agua.

Observando la Figura 5.6, primero se distingue claramente que la cinética de oxidación del acero P92 desnudo (curva negra) es la más rápida de todas, mostrando una ganancia media máxima de 19.64 mg/cm² y siguiendo su cinética una ley parabólica. Las siguientes muestras en evidenciar valores elevados de ganancia, incluso en comparación con el resto de monocapas de CrAlSiN, fueron las recubiertas por la monocapa 7 (curva rosa), las cuales han evidenciado una tendencia prácticamente lineal desde las primeras horas de ensayo, que da idea de la pobre protección frente a la oxidación que han otorgado al acero P92. Por ello, se decidió sacar una muestra tras las 216 h (2.74 mg/cm²) y las otras dos tras 1200 h (12.47 mg/cm²) de oxidación para elucidar qué es lo que ha sucedido tras esos tiempos de oxidación y cuál ha sido el mecanismo de fallo de este recubrimiento. Seguidamente se encuentran los recubrimientos monocapa 4, tanto los AR (curva granate) como los AB (curva roja), con ganancias en masa de 3.33 mg/cm² y 2.09 mg/cm², respectivamente, tras 2000 h de oxidación. En la parte más baja de la escala de ganancia, se encuentran el resto de probetas recubiertas, ya que todas ellas han mostrado ganancias inferiores a 0.20 mg/cm² al finalizar los ensayos de oxidación.

Para poder analizar los datos gravimétricos adecuadamente y realizar una distinción entre los obtenidos para cada recubrimiento, la Figura 5.7 representa estas curvas gravimétricas limitando el valor de a escala de ganancia a 0.20 mg/cm².

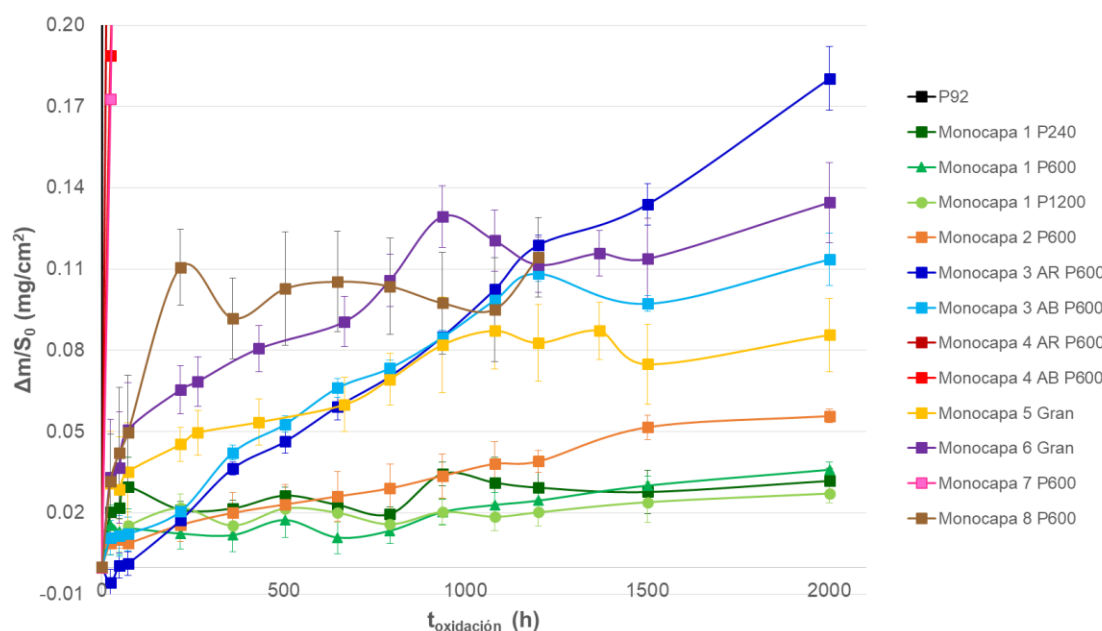


Figura 5.7. Curva gravimétrica del sustrato recubierto por las monocapas de CrAlSiN con ganancias <0.20 mg/cm² en función del tiempo de oxidación a 650°C y 1 bar en atmósfera 100% vapor de agua.

En este caso, siguiendo el orden contrario, las muestras que menores valores de ganancia promedio han evidenciado tras 1200 h de oxidación han sido la monocapa 1 (curvas verdes; <0.03 mg/cm²) y la monocapa 2 (curva naranja; 0.04 mg/cm²), seguido de la monocapa 5 (curva amarilla; 0.08 mg/cm²), la monocapa 3 AB (curva azul claro; 0.11 mg/cm²), la monocapa 6 (curva morada; 0.11 mg/cm²), la monocapa 8 (curva marrón; 0.11 mg/cm²) y, finalmente, la monocapa 3 AR (curva azul oscuro; 0.12 mg/cm²).

Otra apreciación importante que se extrae de esta última figura, es que todos los recubrimientos muestran ligeras oscilaciones de pérdidas y ganancias de masa en los datos gravimétricos. Esto dificulta la asignación de su comportamiento y su mecanismo de oxidación a una ley cinética concreta, siendo necesaria su evaluación más en profundidad mediante el empleo de las técnicas de caracterización explicadas en el capítulo anterior.

A lo largo de los ensayos, se ha realizado un seguimiento de la superficie de las muestras con ayuda de una lupa estereoscópica. La Figura 5.8 y la Figura 5.9 recogen las imágenes captadas para cada uno de los sistemas de recubrimientos CrAlSiN en arquitectura monocapa.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

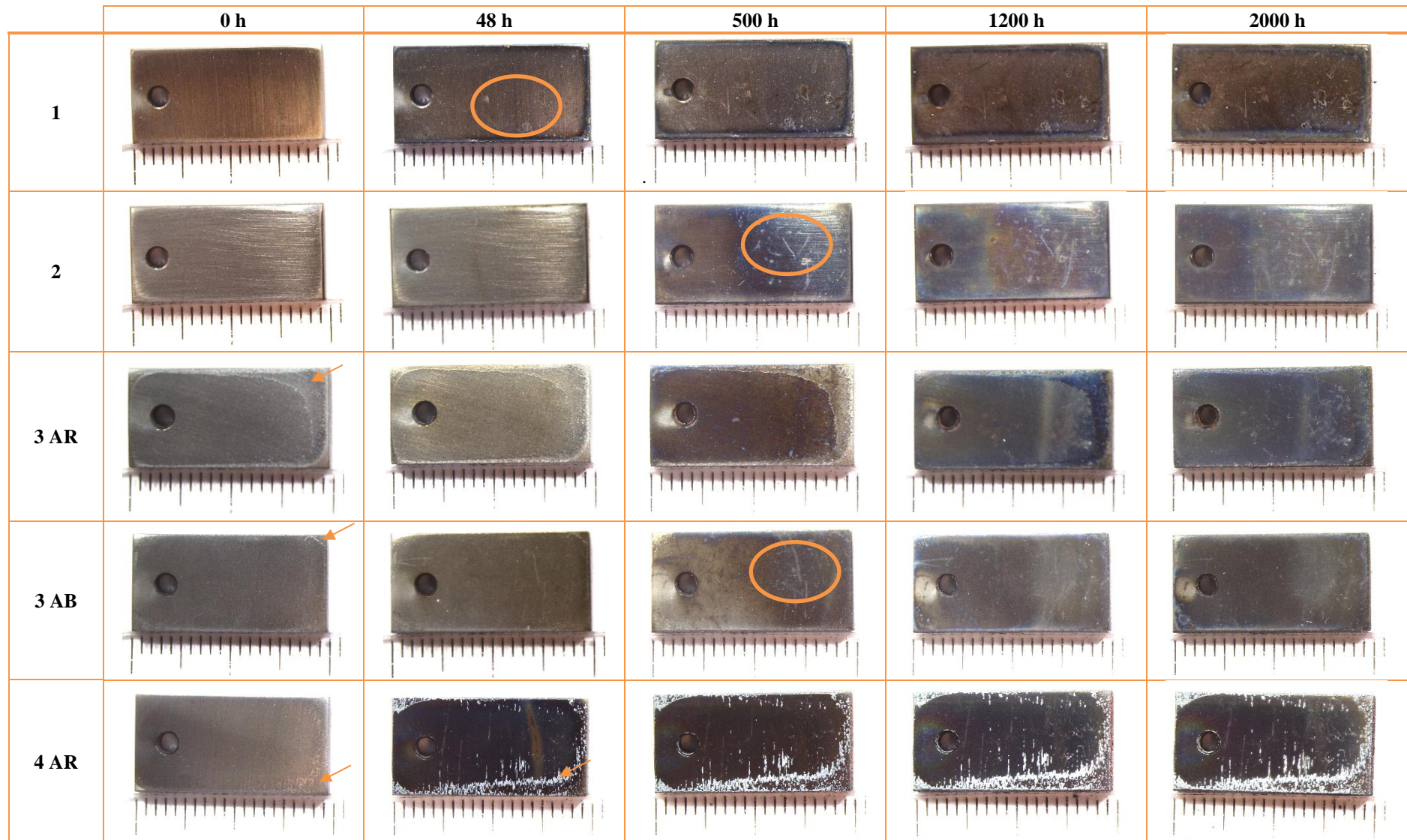


Figura 5.8. Evaluación visual con lupa estereoscópica de los recubrimientos monocapa 1-4 AR de CrAlSiN depositados sobre P92 preparado hasta P600 a lo largo del ensayo de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C y 1 bar (escala en mm).

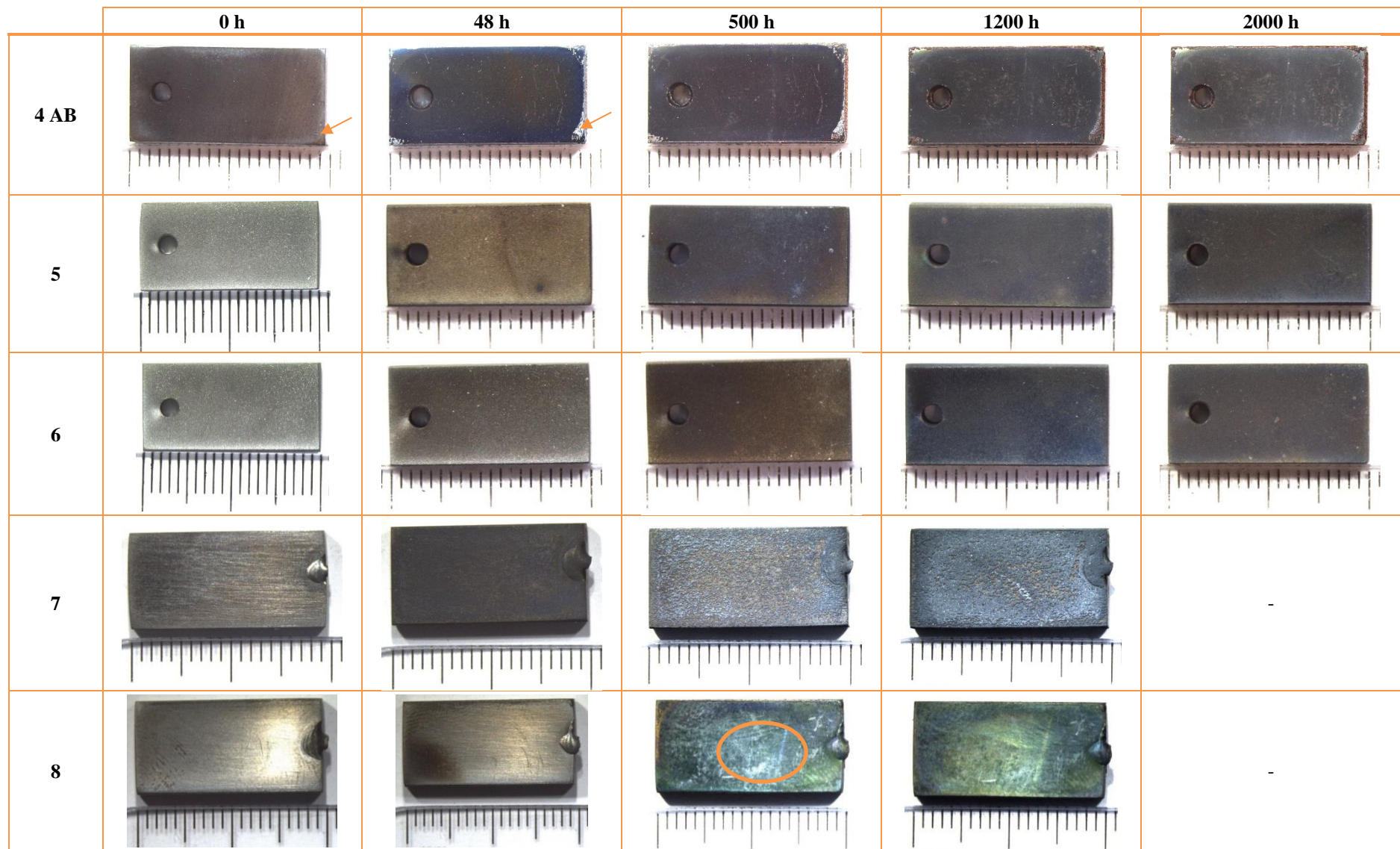


Figura 5.9. Evaluación visual con lupa estereoscópica de los recubrimientos monocapa 4 AB-8 de CrAlSiN depositados sobre P92 preparado hasta P600 (excepto las monocapas 5 y 6, cuyo acabado fue de granallado) a lo largo del ensayo de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C y 1 bar (escala en mm).

De manera general, se puede decir que todas ellas han sufrido cambios perceptibles a simple vista. A continuación, se detallan dichos cambios:

- * La **monocapa 1** tras las primeras 48 h comenzó a mostrar una coloración azul grisácea en los bordes, mientras que por la zona interior se oscureció. Además, en esa zona interna empezaron a verse algunos defectos puntuales, que se remarcaron al ir sumando horas de ensayo.
- * Las probetas recubiertas por la **monocapa 2** comenzaron a mostrar cambios en la coloración tras las 216 h de oxidación (no mostrado), obteniendo una muy semejante a la mostrada tras 500 h. No obstante, a las 500 h comenzaron a discernirse marcas superficiales de tonalidad más blanquecina que se mantuvieron hasta el final de los ensayos. Sin embargo, las probetas tras 1200 h volvieron a sufrir otro cambio de tonalidad de manera inversa. Es decir, aquellas zonas que eran azuladas antes de las 1200 h tornaron a amarillo verdoso, y las zonas pardas tornaron a azuladas.
- * Las **monocapas 3 y 4**, tras la deposición, mostraron defectos superficiales en las proximidades de los bordes, ya que son las zonas que más tensiones acumulan. A pesar de ello, y teniendo en cuenta que no es un efecto representativo de toda la probeta, se decidió evaluar igualmente su comportamiento en el medio de oxidación.

De todas ellas, las únicas que visualmente no han mostrado grandes cambios a lo largo del ensayo de oxidación han sido las muestras recubiertas por la monocapa 3 AB, que sólo han dejado entrever cambios de tonalidad y algunas marcas más claras, como sucedía también para en la monocapa 2. El resto ha evidenciado un cierto crecimiento de productos procedentes de la oxidación de los defectos presentes en los bordes de las probetas tras la deposición, pero es en las monocapas 4 en las que se observa el crecimiento más importante, incluso tras únicamente 48 h de oxidación. Este hecho está directamente relacionado con las ganancias de peso registradas en la gravimetría (Figura 5.6; *curvas tonos rojizos*). En el caso de la monocapa 4 AR esos productos, con una geometría relativamente esférica, han sido de coloración blanquecina y se han llegado incluso a extender hacia la zona interior de la probeta. Por

último, en la monocapa 4 AB, el crecimiento ha sido preferencialmente en los bordes de la probeta y su coloración es más bien anaranjada.

- * Las **monocapas 5 y 6** sólo han mostrado cambios en la coloración superficial, donde la tonalidad torna de gris amarronado en las primeras horas de oxidación a azul verdoso en sus últimas horas.
- * La **monocapa 7** sí evidenció cambios superficiales apreciables al crecer lo que parece ser óxido superficial de forma más o menos uniforme, otorgando a las probetas de una tonalidad gris oscura en las primeras horas de oxidación, que tras 500 h tornó a azul grisácea.
- * La **monocapa 8** mostró un comportamiento visual semejante al de la monocapa 2. Es decir, se observó variación de coloración desde un amarillo grisáceo a un azul verdoso y tras 500 h tuvo lugar la aparición de marcas superficiales de tonalidad más blanquecina, que se mantuvieron hasta el final de los ensayos.

5.1.1.3. Caracterización morfológica y estructural

A continuación, se expondrán y analizarán los diferentes resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización SEM-EDX y XRD, para poder evaluar adecuadamente el comportamiento de cada uno de los recubrimientos base CrAlSiN en arquitectura monocapa y comprender el mecanismo de degradación o de protección asociado.

Monocapa 1

En la Figura 5.10 se muestran las micrografías superficiales de los recubrimientos monocapa 1, que fueron depositados sobre probetas de acero P92 preparadas superficialmente con tres acabados diferentes: P240, P600 y P1200, tras la deposición (0 h). Las micrografías se han capturado empleando el detector de electrones retrodispersados (BSE) con el fin de analizar los diferentes tipos de defectos superficiales generados por CAE y poder ver a simple vista la diferencia composicional existente entre ellos y la matriz del recubrimiento. Los elementos más característicos observados son:



Figura 5.10. Micrografías por SEM superficial de los recubrimientos monocapa 1 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con diferente acabado superficial (P240, P600 y P1200) tras la deposición; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

* Las **microgotas o droplets** [160, 172] de material evaporado que aparecen en toda la superficie distribuidas homogéneamente. Su diámetro en cada una de las muestras es variable, aunque los que más abundan son de pequeño tamaño ($\phi \approx 2 \mu\text{m}$). Algunos de ellos poseen una composición muy semejante a la de la superficie libre de defectos, como puede verse en el análisis 7 de la muestra a P600 y en el análisis 11 de la muestra a P1200, al comparar con los valores obtenidos por sus superficies sin defectos (análisis 4 y 8, respectivamente).

Aunque normalmente, los *droplets* presentan un mayor contenido metálico que el recubrimiento en sí mismo. Como sucede en la probeta a P240, donde los análisis 2 y 3 reflejan mayores cantidades de aluminio y de cromo, respectivamente, y también un menor contenido en nitrógeno. También se da un ejemplo semejante en la probeta a P1200, cuyo análisis 9 muestra mayores cantidades de aluminio y silicio que el análisis 8, realizado en la superficie libre de defectos.

- * Los pequeños **poros** superficiales que se deben al desprendimiento de algunos de esos *droplets* durante la deposición. Cuando se analiza puntualmente la composición en el interior de dichos poros, se observan mayores proporciones de hierro (por ejemplo, el análisis 6 de la probeta a P600), probablemente debido a que el espesor del recubrimiento se ha visto reducido en ese punto y el detector de EDX sí llega a recibir los rayos X del hierro procedente del sustrato.

Existen otro tipo de defectos que no están relacionados con la técnica de deposición, sino que son causa de la fragilidad asociada a los recubrimientos cerámicos depositados sobre sustratos metálicos. Estos defectos tienen lugar en aquellos puntos donde existe un elevado grado de tensiones acumuladas, que provocan que el recubrimiento se delamine localmente. En las muestras recubiertas con la monocapa 1 se ha visto que estos defectos se localizan de manera muy aislada en la superficie, ejemplos de ello son el análisis 5 de la muestra a P600 o el análisis 10 de la muestra a P1200, donde se hallan elevadas proporciones de hierro al haberse delaminado el recubrimiento perdiendo espesor.

Al comparar de manera global todos los análisis de EDX realizados sobre la superficie de las tres muestras tras la deposición (0 h) con diferente preparación superficial del sustrato (Figura 5.10), se pueden realizar dos importantes observaciones:

- * En todas ellas, exceptuando el análisis 4 de la probeta a P600, muestran proporciones de oxígeno en menor o mayor medida (columnas sombreadas en gris de cada tabla de EDX). Este hecho es una evidencia de la gran afinidad que poseen los elementos que componen el recubrimiento a la captación de oxígeno, lo que lleva a la formación de óxidos superficiales. Para tratar de conocer cuál de todos o la combinación de cuáles de ellos ha causado la oxidación de la superficie, se ha llevado a cabo un análisis lineal de sus

secciones transversales por SEM-EDX y la caracterización por XRD en geometría Bragg-Brentano e incidencia rasante, cuyos resultados serán analizados y discutidos más adelante.

- * Sólo en la monocapa 1 que ha sido depositada sobre las probetas de acero P92 preparadas a P600 y P1200 se hallan proporciones de hierro (columnas sombreadas en rojo de cada tabla de EDX), indistintamente de la zona de la superficie analizada. Este hecho parece reflejar que en estas dos muestras el espesor del recubrimiento puede ser algo menor que en la probeta a P240 y por esa razón el detector de EDX capta los rayos X emitidos por el hierro del sustrato. Esto será contrastado al medir los espesores mediante SEM-EDX en sus secciones transversales.

Para poder comparar la evolución de la morfología y la composición semicuantitativa superficial de todas las muestras recubiertas por la monocapa 1 con las tres preparaciones superficiales tras ser sometidas al proceso de oxidación a alta temperatura, se han expuesto en la Figura 5.11 todas sus micrografías, realizadas con el detector de electrones secundarios (SE) e indicando los puntos analizados por EDX.

Al comparar todos los análisis superficiales por EDX realizados en las muestras oxidadas (Figura 5.11 b y c) con respecto a la composición de las muestras tras la deposición (Figura 5.11 a):

- * Se detectan mayores proporciones de oxígeno en toda su superficie (columnas sombreadas en gris de cada tabla de EDX), con o sin defectos, a medida que se incrementa el tiempo de oxidación, lo que es indicativo de una oxidación generalizada de todas las muestras. Además, localmente los defectos superficiales (D) se han oxidado preferentemente, ya que en la mayoría de los análisis EDX realizados en esos puntos poseen mayores cantidades de oxígeno y evidencian un menor contenido de nitrógeno o su ausencia.
- * Sin embargo, los análisis composicionales realizados en la superficie libre de defectos (R) de todas las muestras siguen mostrando valores de nitrógeno semejantes a los obtenidos por las muestras correspondientes a tiempo 0 h, incluso pasadas 2000 h de oxidación. Esto da a entender que independientemente de la preparación superficial sigue habiendo recubrimiento original bajo una fina capa de óxido superficial.

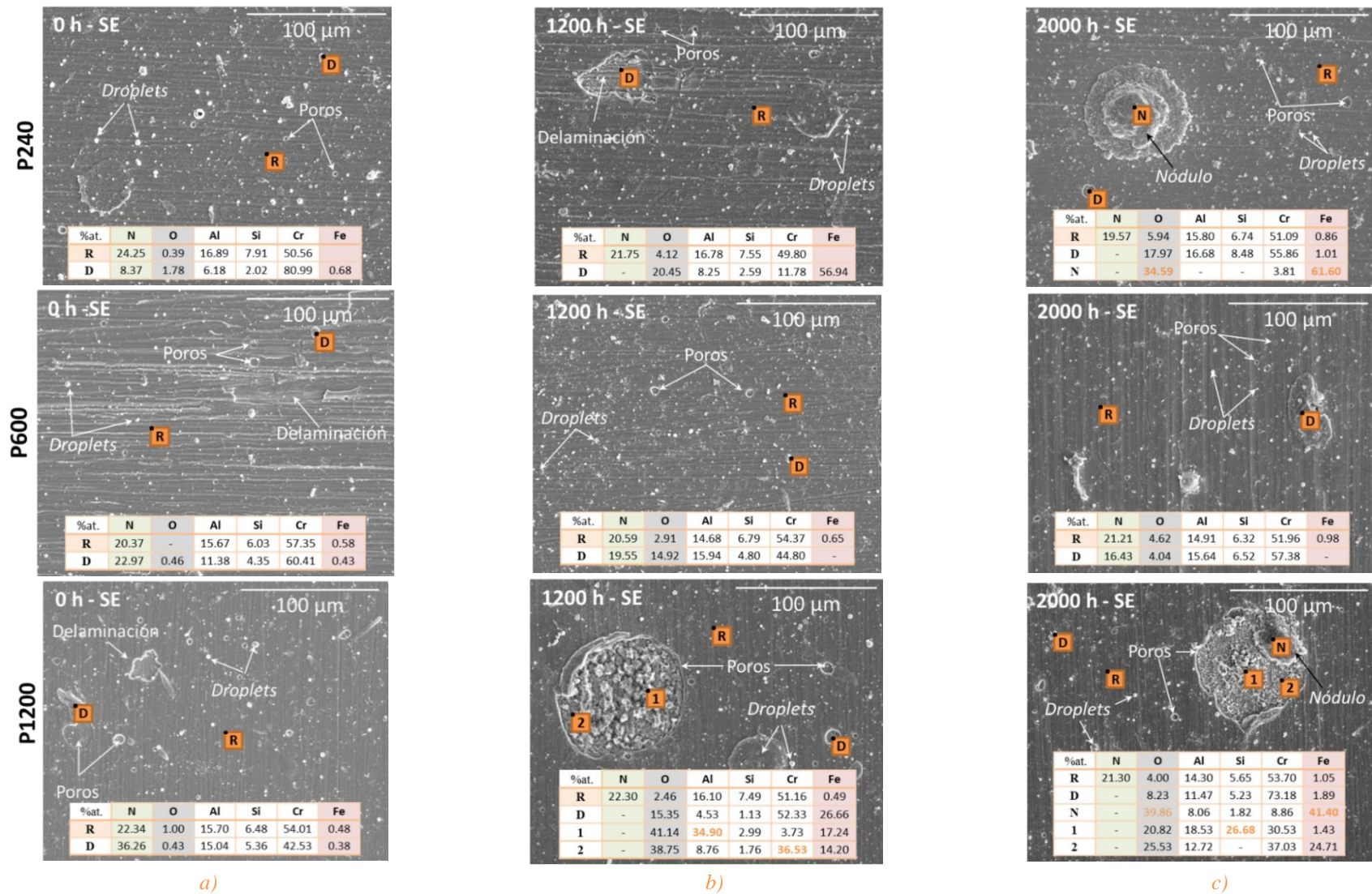


Figura 5.11. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos monocapa 1 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con diferente acabado superficial (P240, P600 y P1200), tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías. R es el recubrimiento libre de defectos, D es un defecto superficial y N es un nódulo.

Tras la oxidación algunos de los defectos superficiales se han visto gravemente afectados; sobre todo puede verse en las probetas a P240 y a P1200:

- * Las muestras con la preparación superficial más grosera (P240) tras 1200 h de oxidación muestran delaminaciones locales del recubrimiento (D) y desprendimientos de *droplets*, que dejan una nueva superficie expuesta oxidada, aunque aún mantienen en su composición a todos los elementos constituyentes del recubrimiento, exceptuando al nitrógeno.

Sin embargo, al finalizar el ensayo (2000 h), se observa el crecimiento de nódulos (N) de gran tamaño ($\phi \approx 75 \mu\text{m}$) cuya composición es básicamente oxígeno y hierro, lo que parece indicar que el recubrimiento está fallando puntualmente.

- * En las probetas con la preparación superficial más fina (P1200), a ambos tiempos de oxidación, se observan poros de gran tamaño ($\phi \approx 80 \mu\text{m}$), que se deben al desprendimiento de *droplets*, quedando únicamente la aureola externa que los rodeaba. En ambos casos, los análisis por EDX realizados en su interior (análisis 1 y 2) no detectan nitrógeno, por lo que se intuye que ha tenido lugar un crecimiento de óxidos. Sin embargo, entre ellos sí que se encuentran diferencias composicionales:
 - Tras 1200 h, los análisis de EDX marcados como 1 y 2 en la micrografía muestran el crecimiento de dos tipos de óxidos de diferente composición. El análisis 1 muestra un óxido rico en aluminio y hierro, mientras que el análisis 2 se compone de un óxido rico en cromo y hierro.
 - Tras 2000 h, la zona más interna (análisis 1) apenas contiene hierro (1.43%at.) pero acumula un elevado contenido de silicio (26.68%at.), justo al contrario que la zona más externa (análisis 2), que tiene bastante hierro (24.01%at.) y carencia de silicio. Asimismo, en la parte superior del poro (N) se detecta el crecimiento de un nódulo rico en oxígeno y hierro, que aparecen en detrimento de los elementos procedentes del recubrimiento. Este último análisis permite evaluar el comportamiento protector del recubrimiento, dado que da a entender que localmente ha tenido lugar una difusión de hierro hacia el exterior.

- * A diferencia de las anteriores, las muestras con un acabado superficial del sustrato intermedio (P600) parecen mostrar un mejor comportamiento frente a la oxidación en vapor de agua a 650°C tras 2000 h, ya que no se han encontrado grandes defectos y los análisis realizados por EDX sólo han mostrado una cierta oxidación superficial y un 0.98%at. de hierro registrado en la superficie libre de defectos (R). Ese valor de hierro es semejante al mostrado tras la deposición del recubrimiento (0.58%at.). La detección del hierro por EDX podría deberse a que la capa de recubrimiento sea de poco espesor y que el detector llegue a captar los rayos X del hierro del sustrato.

Para explicar las fluctuaciones en los valores registrados en las curvas gravimétricas, así como la procedencia del hierro registrado por los análisis de EDX en la superficie libre de defectos (R) o qué elementos son los que participan directamente en la oxidación espontánea de las muestras tras la deposición, en la Figura 5.12 se exponen las micrografías del corte transversal de las muestras. Para adquirir estas micrografías el detector que se ha empleado es el de electrones retrodispersados (BSE), que permite observar la diferencia composicional con el contraste de colores en escala de grises, siendo las zonas más claras las que presentan en su composición elementos más pesados.

Las secciones transversales de las muestras sin oxidar (Figura 5.12 a), independientemente de la preparación superficial del sustrato, muestran la disposición de dos capas de diferente composición. La más clara e interior, tal y como muestran los análisis EDX realizados en línea, se constituye principalmente de cromo, mientras que la superior y más gruesa contiene todos los elementos del recubrimiento. La presencia de esa capa más interna rica en cromo en la interfaz recubrimiento/sustrato es el producto de la evaporación preferencial de material desde los cátodos de cromo en una etapa previa a la estabilización del plasma. Ambas capas componen la denominada monocapa 1, que es homogénea en espesor a lo largo de toda la superficie del acero. Sin embargo, cada una de las muestras tiene un espesor distinto, tal y como se indica en el lateral derecho de cada micrografía en la Figura 5.12.

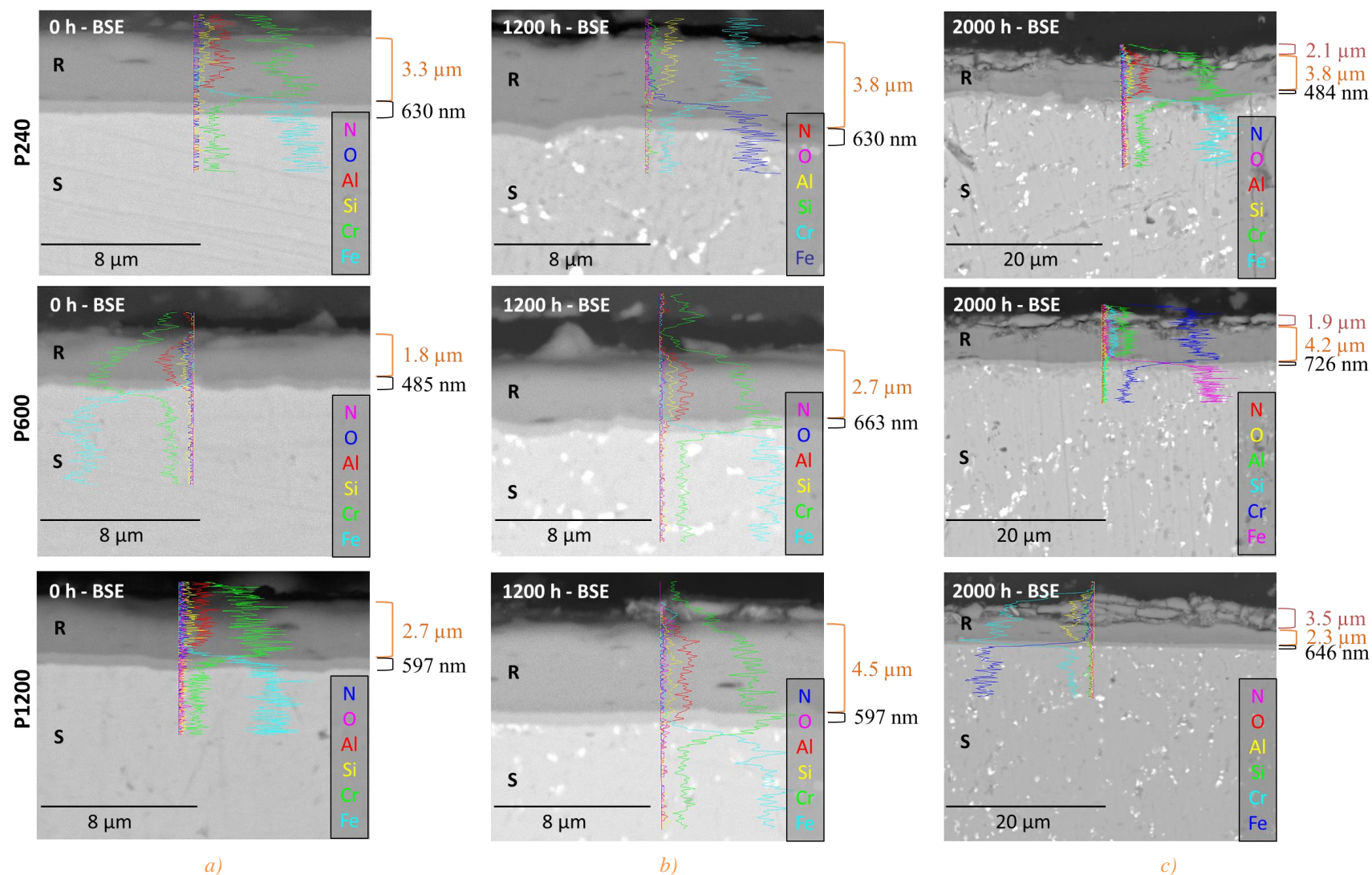


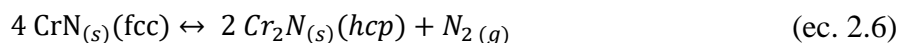
Figura 5.12. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos monocapa 1 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con diferente acabado superficial (P240, P600 y P1200), tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX y espesores medidos por SEM. R es el recubrimiento y S el sustrato.

Tras la deposición (Figura 5.12 a), el recubrimiento que alcanzó un mayor espesor total, considerando ambas capas (recubrimiento CrAlSiN + capa rica en cromo) fue el depositado sobre las probetas con la preparación superficial más grosera (P240), cuyo valor fue $3.3 \mu\text{m} + 630 \text{ nm}$. Seguido de las preparadas hasta P1200 y, finalmente, de las de P600 ($2.7 \mu\text{m} + 597 \text{ nm}$ y $1.8 \mu\text{m} + 485 \text{ nm}$, respectivamente). Este hecho corrobora que el hierro observado por EDX en la superficie de estas dos últimas muestras es debido al menor espesor de recubrimiento, que permite que los rayos X del hierro del sustrato sean captados por el detector de EDX.

Si atendemos a los perfiles composicionales por EDX, se puede decir que las muestras a P240 disponen de una distribución más homogénea de todos los elementos que componen la monocapa 1. A diferencia de las probetas a P600 y P1200 que muestran una disminución de cromo de dentro hacia fuera, siendo más acusada en las de P600, donde además, la concentración de aluminio es máxima en la parte central del CrAlSiN.

En los tres recubrimientos se distinguen en su superficie los *droplets* que se han analizado por SEM-EDX superficial. Además, las muestras a P240 y a P1200 evidenciaron cierta porosidad interna en los recubrimientos, que aparecen como rayas oscuras paralelas a la superficie.

Tras las 1200 h de oxidación (Figura 5.12 b), todas las muestras han sufrido un aumento en el espesor del recubrimiento. Las que mayores diferencias presentan han sido las preparadas a P1200 cuyo incremento ha sido en $+1.7 \mu\text{m}$, después las de P600 con $+0.9 \mu\text{m}$ y las de P240 con $+0.5 \mu\text{m}$. De entre ellas, las únicas que han mostrado variaciones en el espesor de la capa interna han sido las de P600 con un incremento de $+178 \text{ nm}$. No obstante, al no observar un incremento de la señal de oxígeno en el interior del recubrimiento, se cree que el aumento de los espesores podría deberse a la descomposición del c-Cr(AlSi)N en h-Cr₂N (ec. 2.6), ya que dicha transformación conlleva una expansión volumétrica de la celda de origen [77].



Igualmente esa reacción libera N₂ [250], que podría quedarse retenido en el interior del recubrimiento e incrementar la porosidad interna del recubrimiento, como puede apreciarse claramente en el recubrimiento depositado sobre la superficie más gruesa (P240).

Asimismo, la distribución de la composición del resto de elementos que componen la monocapa 1 no se ve modificada. A diferencia del resto de muestras, el recubrimiento monocapa 1 depositado sobre probetas de acero P92 con una preparación superficial hasta P1200 ha mostrado un pequeño incremento en la señal de hierro en la zona más superficial, exactamente donde se hallan las imperfecciones de la parte izquierda de la micrografía.

Tras 2000 h de ensayo (Figura 5.12 c), todas las probetas se han visto afectadas en su parte más externa, donde se observa que parte del recubrimiento se ha agrietado. Los espesores alcanzados en esa zona varían, siendo superiores en aquellas cuya preparación superficial del sustrato fue hasta P1200 (3.5 μm), seguido de la de P240 (2.1 μm) y de la de P600 (1.9 μm). Sin embargo, estas últimas han mostrado un mayor aumento del espesor del recubrimiento no agrietado respecto al mostrado tras 1200 h (+1.5 μm), probablemente se deba a que de todos ellos es el que procesa una velocidad más lenta de transformación de la fase c-Cr(Al)N a h-Cr₂N. Lo que también explicaría que haya sido la muestra con menor espesor de recubrimiento agrietado, dado que las tensiones internas causadas por dicha transformación no son tan acusadas en el tiempo como las otras dos.

Por otro lado, los análisis EDX en línea muestran principalmente los elementos del recubrimiento de CrAlSiN, pero también un aumento de la cantidad de hierro. En el caso de las muestras a P240 y a P1200, dicho elemento se halla en las zonas oscurecidas que separan cada segmento de recubrimiento agrietado. En la muestra a P1200, que se ha visto claramente más dañada, se observa a lo largo de todo el recubrimiento agrietado. Tanto el agrietamiento de parte del recubrimiento como la consecuente difusión de hierro hacia el exterior hacen que la capacidad protectora del recubrimiento monocapa 1 se haya visto reducida.

Con los resultados mostrados hasta el momento, se puede decir que el efecto de la variación de espesor y de la proporción de recubrimiento agrietado, así como de la evidencia de poros de gran tamaño causados por el desprendimiento de *droplets* superficiales a lo largo de todo el ensayo de oxidación a elevada temperatura pueden explicar las variaciones de la ganancias y pérdidas de masa experimentadas medidas en las probetas de P92 recubiertas por el recubrimiento monocapa 1 independientemente de la preparación superficial del sustrato, como se representó en las curvas gravimétricas de la Figura 5.7.

Las técnicas analíticas empleadas hasta el momento sólo nos han permitido obtener composiciones elementales de las muestras, ya sea en superficie o en la sección transversal de las muestras, por ello la siguiente técnica seleccionada ha sido la difracción de rayos X, que nos proporciona información sobre las fases cristalinas presentes. Gracias a ello esperamos averiguar qué elementos del recubrimiento están presentes en los productos de oxidación, así como conocer la evolución de las fases cristalinas presentes en el recubrimiento, y así poder corroborar si la causa del aumento de los espesores en las muestras se puede deber a la transformación de c-Cr(AlSi)N a h-Cr₂N.

En la Figura 5.13 se exponen los resultados de difracción de rayos X en geometría Bragg-Brentano e incidencia rasante, para conocer las fases cristalinas presentes en cada una de las muestras recubiertas por la monocapa 1 según el acabado superficial del sustrato y a los diferentes tiempos de exposición a la atmósfera de vapor de agua al 100% y a 650°C y 1 bar.

Todas las muestras recubiertas por la monocapa 1, independientemente de su acabado superficial o del tiempo de oxidación, han mostrado máximos de difracción relacionados con CrAlN, Cr₂N y SiO₂, así como máximos asociados al sustrato, en el caso de utilizar geometría Bragg-Brentano. Además, al finalizar el ensayo de oxidación las muestras con acabados más finos (P600 y P1200) también mostraron máximos de difracción de baja intensidad asociados al Cr₂O₃. A continuación, se detalla la evolución de cada una de las fases mencionadas:

- * **CrAlN:** la ausencia de máximos de difracción correspondientes a las fases del AlN en estructura cúbica (B1-tipo NaCl) o hexagonal (B4-tipo wurzita) junto al desplazamiento de los picos de la estructura cúbica (B1-tipo NaCl) del CrN (ICDD: 04-003-5919) a mayores ángulos (ley de Bragg; ec. 4.15), sugiere la completa inclusión del aluminio en el interior de la estructura cúbica (B1-tipo NaCl) del CrN [251].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{ec. 4.15})$$

De esta manera, la estructura del CrAlN exhibe tres picos de gran intensidad a 37.6°, 43.8° y 63.8°, que corresponden a los planos (111), (200) y (220), respectivamente. La diferencia respecto a la ficha patrón del CrAlN (ICDD: 04-015-6218) fue la intensidad relativa asociada a esos picos.

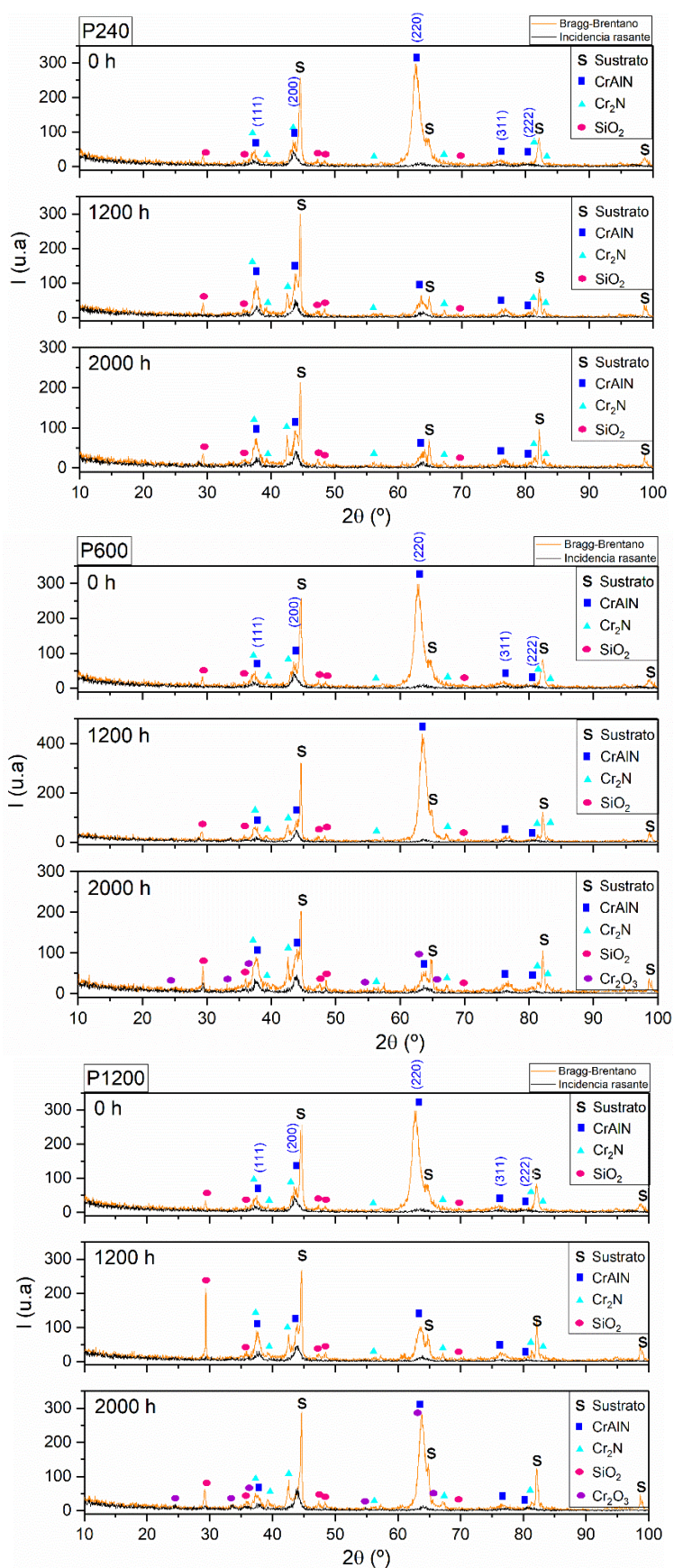


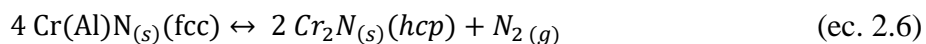
Figura 5.13. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos monocapa 1 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con diferente acabado superficial (P240, P600 y P1200) y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Tras la deposición, la dirección de crecimiento preferencial fue la (220), en vez de la (200) asociada a la fase CrN, a causa de haber empleado durante la deposición una potencia de 4500 W en los cátodos mixtos de AlSi. Como reportaron Ding et al. [354] el crecimiento en esa dirección (220) está favorecido cuando se aplica una potencia superior a 4000 W a dicho cátodo mixto. Si la potencia es exactamente 4000 W lo que se obtendría sería una mezcla de los planos cristalográficos (111), (200) y (220), siendo el principal el (200), y si la potencia aplicada es inferior a 4000 W los planos de crecimiento preferencial serán los (200) del CrN.

Pese a ello, esa dirección preferencial se vio modificada a lo largo del proceso de oxidación en las muestras. Sobre todo sucedió más rápidamente en las muestras con una preparación superficial más gruesa. Así, se observa en las muestras preparadas hasta P240 tras las 1200 h de ensayo, mientras que en el caso de las muestras desbastadas hasta P600 no se detectó hasta las 2000 h, siendo en estos casos la dirección (200) la de crecimiento preferencial.

- * **Cr₂N**: la estructura hexagonal del Cr₂N coexiste con la del CrAlN desde que los recubrimientos fueron depositados, aunque sus máximos de difracción aparecen con una intensidad inferior. Su coexistencia inicial puede ser debida a que el porcentaje de nitrógeno en el nitruro es subestequiométrico [355], siendo en el caso de la monocapa 1 de 47.52%at.

La intensidad de sus máximos de difracción aumenta a medida que incrementa el tiempo de ensayo, por lo que sí que está teniendo lugar la degradación del c-CrAlN en dicho compuesto (ec. 2.6).

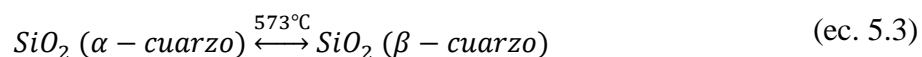


- * **SiO₂**: es la única fase cristalina que contiene Si presente en las muestras. La ec. 5.5 describe la reacción química que tiene lugar para su formación.



Es decir, la formación del compuesto andalucita (Al₂SiO₅), predicho por las simulaciones termodinámicas, no tiene lugar a las condiciones de ensayo, porque su formación se encuentra limitada por la cinética, o de encontrarse presente estaría como un sólido amorfo y, por tanto, no es detectable por XRD.

Dentro de los polimorfos los máximos de difracción asociados al SiO₂ en esta muestra pertenecen al β-cuarzo, que se forma por encima de 573°C (ec. 5.3), como sí se pudo ver en las simulaciones termodinámicas realizadas. Además, en todas las muestras se encontraron picos asociados a ella, pero de baja intensidad, exceptuando la muestra a P1200 tras 1200 h, donde esta especie es la más intensa tras los máximos de difracción asociados al sustrato.



Tal y como se indicó anteriormente en los resultados obtenidos por ThermoCalc (pág. 175), la transformación de una fase en otra no debería de tener una elevada repercusión en el recubrimiento, ya que no supone la distorsión del tetraedro SiO₄, sino únicamente una torsión [79].

Su presencia en todas las muestras a tiempo 0 h, confirma que el silicio es uno de los elementos responsables de la oxidación espontánea del recubrimiento tras la deposición, lo que explica por qué se detectó oxígeno en la superficie de las muestras por EDX sin haber sido sometidas al ensayo de oxidación.

- * **Cr₂O₃**: aparece tras 2000 h de ensayo en las muestras a P600 y P1200. Su reacción de formación es la descrita en la ec. 5.6.



Únicamente se detecta en las medidas de GIXRD, por lo que se entiende que la formación de este óxido es más superficial. Además, las intensidades de sus máximos de difracción son aún más bajas que las encontradas para el SiO₂ utilizando la misma geometría de medición, por lo que parece que se encuentra en menor proporción, al menos en su fase cristalina.

Estos dos óxidos fueron resultado de las simulaciones termodinámicas, pero el Al₂SiO₅, que aparecía a mayores proporciones que el SiO₂ (Figura 5.3), no se detecta por esta técnica, ya sea porque no es cristalino o porque realmente no se genera a las condiciones de ensayo debido a factores cinéticos. De igual manera, las posibles fases que haya podido formar el hierro medido en los análisis superficiales y transversales por EDX tras los ensayos de oxidación no han de ser cristalinas y por ello no se han encontrado por XRD.

Teniendo en cuenta todos los resultados mostrados y la discusión que se ha realizado a lo largo de su exposición, por un lado se puede concluir que la preparación superficial realizada no muestra una clara repercusión en el comportamiento frente a la oxidación de los recubrimientos monocapa 1. Sin embargo, como las muestras preparadas hasta P600 son las únicas que no han presentado el fallos locales a causa del crecimiento de nódulos superficiales ricos en hierro tras el ensayo, se eligió ese como acabado óptimo y los siguientes recubrimientos fueron depositados sobre sustratos con esa preparación superficial (excepto en el caso de las monocapas 5 y 6).

Por otro lado, se ha visto que el recubrimiento monocapa 1 no es estable térmicamente, ya que existen indicios de que aunque presente inicialmente la fase h-Cr₂N aumenta con el tiempo de exposición a la atmósfera de vapor y así la fase c-CrAlN se va degradando a esta fase hexagonal. Esto ha ocasionado el incremento del espesor del recubrimiento y su agrietamiento en la parte más externa debido a la acumulación de tensiones internas por la expansión volumétrica de la estructura cristalina dominante y por la consecuente acumulación de N₂ desprendido.

A la vez que tiene lugar este hecho, también se desprenden *droplets* de la superficie, creando poros de gran tamaño facilitando el fallo localizado de los recubrimientos con una preparación superficial de P240 y P1200, donde se ha encontrado el crecimiento de nódulos ricos en hierro al analizar sus superficies por SEM-EDX. De ahí que en la curva gravimétrica se hallen oscilaciones en los pesos registrados con el tiempo de ensayo.

Además, también se ha visto que la presencia de silicio en el recubrimiento CrAlSiN monocapa 1 se traduce en una inmediata oxidación al aire para dar lugar a la formación de SiO₂ en su estructura β-cuarzo. Esta fase encontrada en los recubrimientos tras la deposición se mantiene inalterable durante los ensayos realizados.

No obstante, no se han encontrado evidencias de la formación de Si₃N₄, Al₂O₃ y Cr₂O₃ tras la deposición por las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo, lo que no quiere decir que no hayan podido crecer, pero de manera amorfa. Aunque, sí es cierto que las simulaciones termodinámicas mostraron que la existencia de SiO₂ inhibía la formación de Al₂O₃.

De igual manera, no se han detectado por XRD las posibles fases cristalinas del hierro evidenciado en los análisis EDX en superficie y en la sección transversal de las muestras tras ser sometidas al ensayo de oxidación, sobre todo en las depositadas sobre sustratos preparados hasta el acabado superficial más fino (P1200). No obstante, la cromia (Cr_2O_3) sí se halló en las muestras a P600 y P1200 tras 2000 h de oxidación.

Por tanto, a modo de resumen la Figura 5.14 esquematiza el mecanismo que han seguido los recubrimientos de CrAlSiN monocapa 1 tras la deposición y su evolución a lo largo de las horas de ensayo a las que han sido evaluados, junto a las reacciones químicas que han tenido lugar en el proceso.

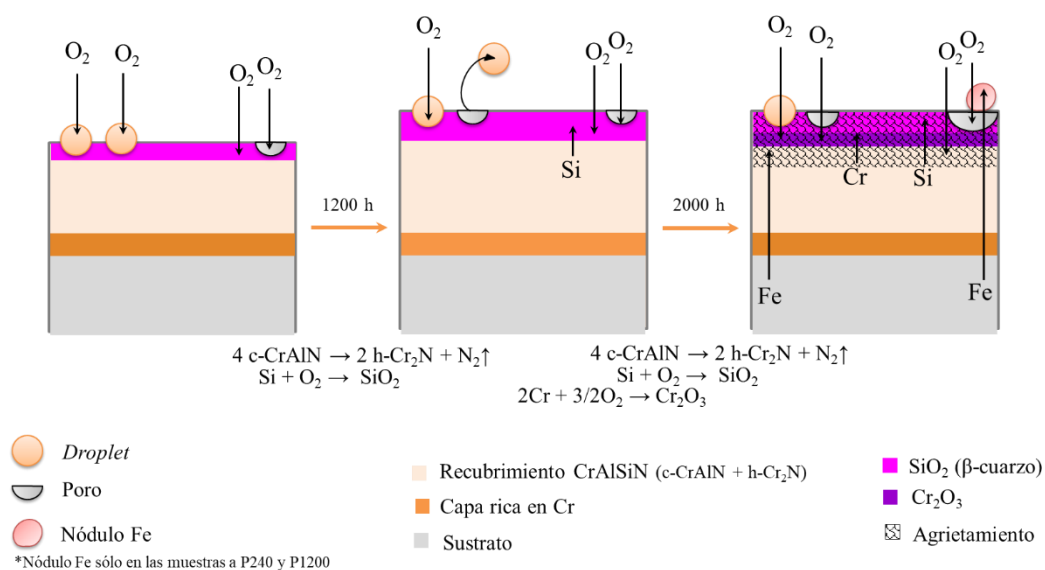


Figura 5.14. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos monocapa 1 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Monocapa 2

La Figura 5.15 recoge las micrografías de SEM en superficie de los recubrimientos monocapa 2 depositados sobre probetas de acero P92 con una acabado superficial hasta P600 tras 0 h, 1200 h y 2000 h de oxidación en atmósfera de vapor 100% a 650°C y 1 bar.

Las micrografías se han realizado empleando el detector de electrones secundarios (SE) con el fin de observar mejor la morfología de los defectos superficiales asociados al empleo de la técnica CAE. Normalmente, las zonas más claras se corresponden con aquellas partes de la muestra que son menos conductoras y se cargan más eléctricamente a pesar de la fina película de grafito depositada antes de su observación al SEM.

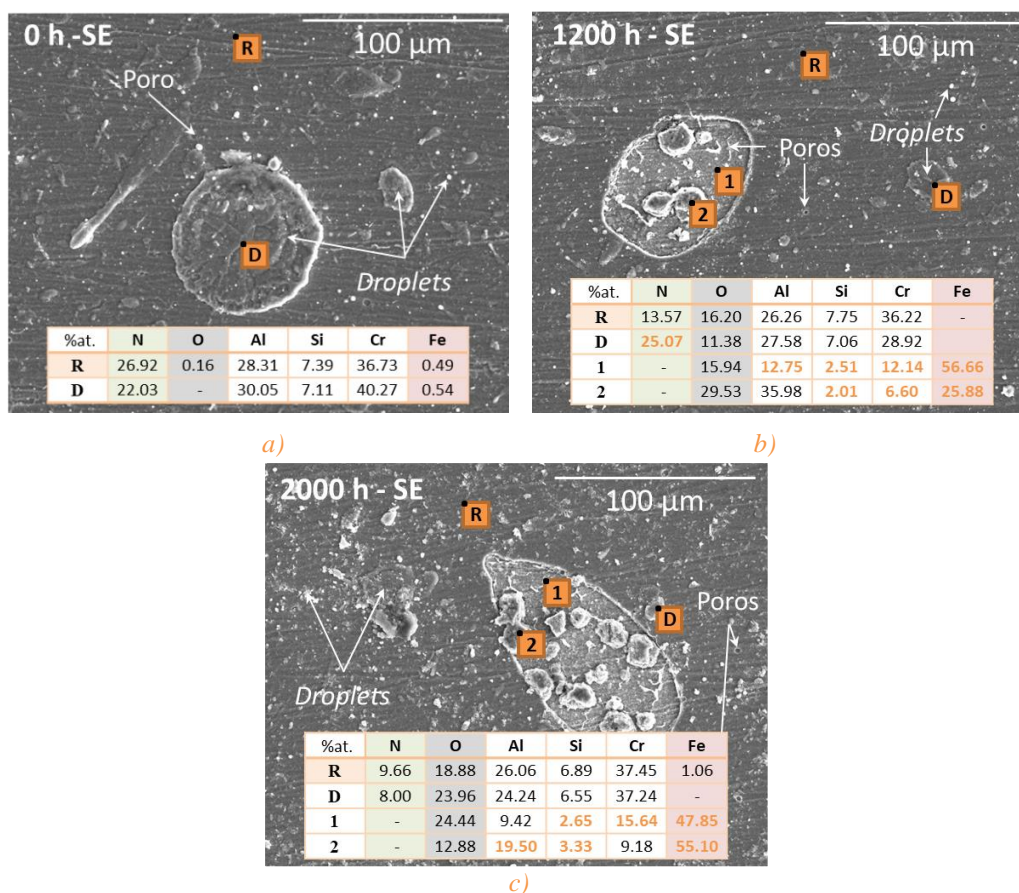


Figura 5.15 Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos monocapa 2 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías. R es el recubrimiento libre de defectos, D es un defecto superficial y N es un nódulo.

Al igual que sucedía en los recubrimientos monocapa 1, depositados también por CAE, la superficie de las muestras recubiertas por la monocapa 2 tras el proceso de deposición (Figura 5.15 a) muestran pequeños poros superficiales, que se encuentran en menor medida y *droplets* de pequeño y gran tamaño (2-6 µm y 75 µm, respectivamente), cuya composición (D) es muy semejante a la de la matriz (R). Los *droplets*, al contrario que los poros aparecen en mayor cantidad en la superficie de las muestras, pero no se han hallado delaminaciones iniciales a causa de las tensiones residuales generadas durante la deposición del recubrimiento.

Tras los ensayos de oxidación (Figura 5.15 b-c) el aspecto de la superficie se asemeja a lo reportado para las muestras recubiertas por la monocapa 1 y desbastadas hasta P1200, dado que se detecta el desprendimiento de *droplets* superficiales que dan lugar a poros de gran tamaño. En dichos poros se miden grandes cantidades de hierro y oxígeno, aunque aún se detectan elementos del recubrimiento, excepto nitrógeno (análisis

1 y 2 para ambos tiempos). Las cantidades obtenidas de hierro podrían provenir de la difusión de hierro del sustrato, como sucedía en los nódulos que crecían en la superficie de la monocapa 1, o pueden deberse a una gran reducción en el espesor del recubrimiento a causa del desprendimiento del *droplet*.

Tampoco se han hallado cantidades relevantes de hierro en la superficie libre de defectos que pudieran indicar la difusión de este elemento desde el sustrato. Esto sugiere una menor modificación de la superficie de las muestras recubiertas por la monocapa 2 respecto a la monocapa 1 tras los mismos tiempos de oxidación. No obstante, teniendo en cuenta que en estas muestras se han registrado ganancias de peso ligeramente superiores y que la curva gravimétrica presenta también oscilaciones, con la caracterización mostrada hasta el momento no se puede llegar a ninguna conclusión respecto a su comportamiento frente a la oxidación o su estabilidad térmica.

Para enriquecer la discusión, a continuación, en la Figura 5.16, se va a estudiar la sección transversal de estas muestras mediante SEM-EDX en modo BSE tras la deposición y tras los diferentes tiempos de oxidación considerados.

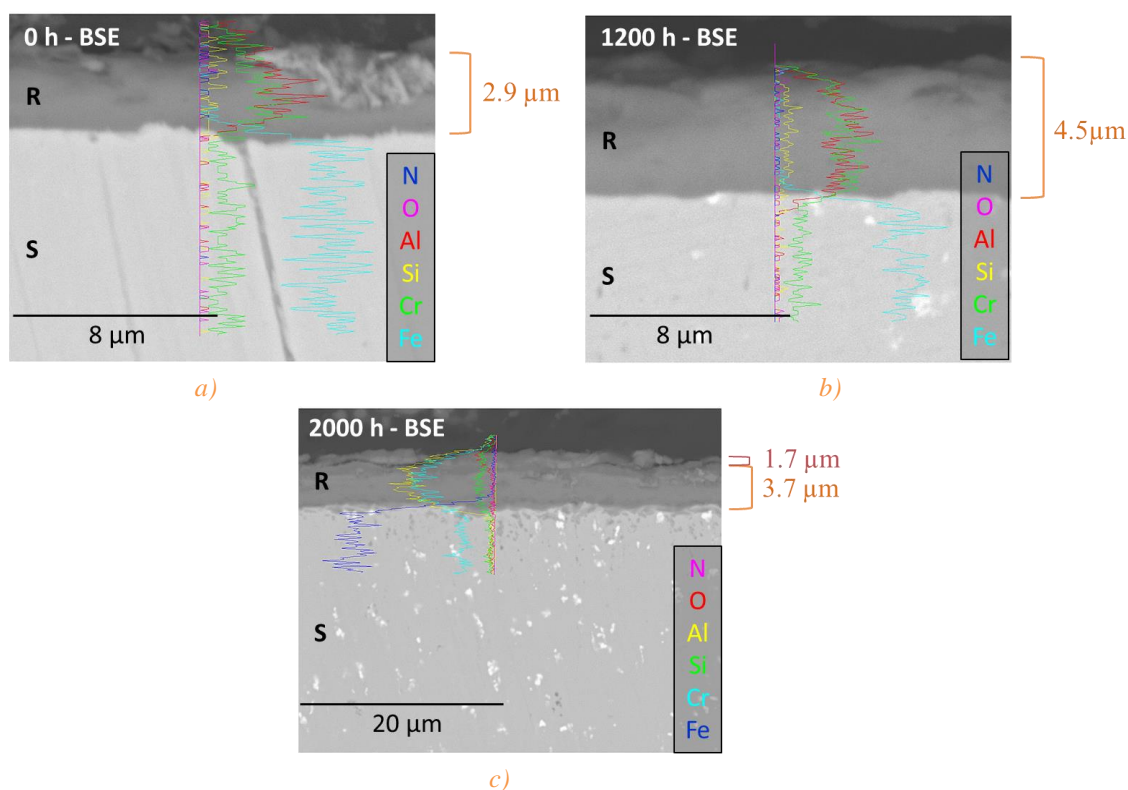


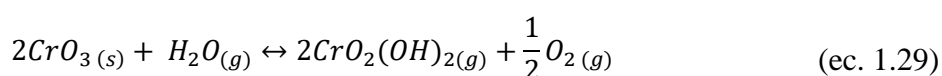
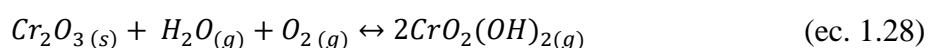
Figura 5.16. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos monocapa 2 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX y espesores medidos por SEM. R es el recubrimiento y S el sustrato.

Tras la deposición (Figura 5.16 a), en este recubrimiento no se generó la capa rica en cromo situada en la intercara del recubrimiento/sustrato, pero los análisis por EDX en línea muestran una deficiencia de silicio en esa misma zona, ya que los únicos elementos hallados son cromo y aluminio. En cuanto al espesor del recubrimiento sin oxidar, fue continuo a lo largo de toda la superficie y registró un valor medio de 2.9 μm .

Al observar la micrografía tras 1200 h de oxidación (Figura 5.16 b), al haberse realizado a los mismos aumentos se aprecia claramente un incremento en el espesor, que en ese momento ha llegado a alcanzar un total de 4.5 μm ($\Delta e = +1.5 \mu\text{m}$). A pesar de ello, el aspecto del recubrimiento sigue siendo compacto y adherente. Los análisis lineales por EDX no mostraron hierro ni una concentración reseñable de oxígeno en la zona del recubrimiento, aunque aumenta en este caso levemente en la parte más superficial del recubrimiento, por lo que probablemente se haya formado alguna capa de óxido superficial.

Sin embargo, tras 2000 h (Figura 5.16 c) la señal de oxígeno incrementó considerablemente en la zona más superficial del recubrimiento (1.7 μm), exactamente en la zona más externa que muestra un ligero agrietamiento, encontrándose por tanto únicamente un espesor de 3.7 μm de recubrimiento sin modificar.

Al comparar los análisis lineales de EDX a lo largo de los tiempos de oxidación, se aprecia una carencia de cromo respecto del aluminio en el interior del recubrimiento, sugiriendo la difusión del cromo hacia el exterior. Este cromo se ha podido perder de la muestras por dos posibles mecanismos: (1) la formación de fases volátiles de cromo a causa de una oxidación e hidratación simultánea para dar lugar a la formación preferencial del $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, como otros autores han reportado al no apreciarse fenómenos de delaminación [92, 94, 100, 101] (ec. 1.28 y 1.29) o (2) el desprendimiento de la capa superficial del recubrimiento a causa del agrietamiento observado en la micrografía. Esto podría explicar las oscilaciones mostradas por este recubrimiento en el estudio gravimétrico.



Con el fin de elucidar qué fases son las que se han formado en esa capa superior de recubrimiento modificada por la oxidación, en la Figura 5.17 se muestran los difractogramas asociados a cada una de las muestras tras diferentes tiempos de oxidación.

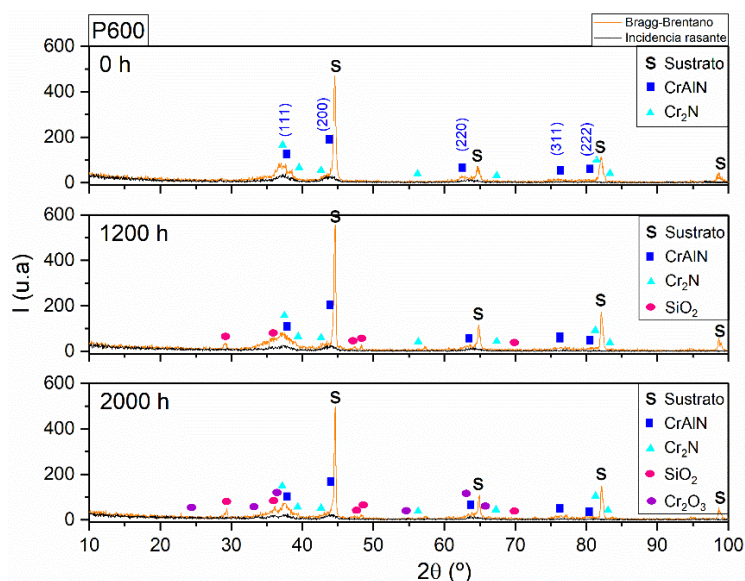


Figura 5.17. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos monocapa 2 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600 y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Las especies cristalinas registradas tras la deposición (0 h) fueron las mismas que para las muestras recubiertas por la monocapa 1, ya que la coexistencia de las fases CrAlN y Cr₂N viene dada por el contenido subestequiométrico de nitrógeno en el nitruro (47.80% at.) [355], pero no se encontró SiO₂ cristalino. Sin embargo, en este caso, a pesar de no haber modificado la potencia aplicada a los cátodos mixtos de AlSi, el CrAlN exhibe los mismos tres máximos de difracción principales [354], que corresponden a los planos (111), (200) y (220), siendo la dirección de crecimiento preferencial para este recubrimiento la (111). Dicha variación está asociada a que los máximos de difracción de mayor intensidad son los asociados al Cr₂N, que sí posee esa dirección de crecimiento preferencial (ICDD: 00-035-0803).

Tras la oxidación, comenzó a formarse SiO₂ cristalino (β-cuarzo) que ya se pudo detectar tras las 1200 h, así como la generación de Cr₂O₃ tras 2000 h, pero a intensidades más bajas que las del SiO₂. Por lo que indica que el SiO₂ (β-cuarzo) se encuentra en mayor proporción que la cromia. Las reacciones de formación de cada uno de los óxidos son las mostradas en las ec. 5.5 y 5.6:





Al comparar estos resultados experimentales con lo predicho en las simulaciones realizadas con el programa Thermo-Calc se deduce, por un lado, que la formación de SiO_2 cristalino es dependiente del fenómeno de la difusión, dado que las simulaciones termodinámicas no sugerían su formación a una concentración superior a las ppm, o bien, que sí se forma lo hace con estructura amorfa.

Por otro lado, no se ha detectado Al_2O_3 por las técnicas empleadas en este trabajo, pese a que sí fue predicha por las simulaciones termodinámicas. Además, los análisis lineales realizados por EDX en la sección transversal no registran un incremento de la señal de Al en la zona más superficial del recubrimiento, por lo que su amorficidad no parece ser la causa de la ausencia de máximos de difracción asociados al Al_2O_3 , sino que la baja concentración de aluminio superficial evita su formación o su detección.

Asimismo, no se observaron modificaciones en la relación de intensidades de los picos de Cr_2N y CrAlN , ni la presencia de máximos asociados al h-AlN, lo que sugiere que para los tiempos de oxidación estudiados no tuvo lugar la degradación espinodal de la fase inicial CrAlN , ni la consecuente transformación de c-AlN en h-AlN. Por tanto, la estabilidad térmica del recubrimiento monocapa 2 ha sido superior a la evidenciada por el sistema anterior (monocapa 1). Este hecho que se tradujo en un menor agrietamiento del recubrimiento, como se puede ver rápidamente al comparar sus micrografías transversales (ver Figura 5.12 y Figura 5.16).

Aun así, también se detectó cierta difusión del hierro procedente del acero, al conformarse nódulos superficiales con alto contenido en dicho elemento según los análisis EDX, con bajas concentraciones de cromo, aluminio y silicio. Es por ello que probablemente el comportamiento de este recubrimiento frente a la oxidación en vapor a las condiciones del ensayo y a mayores tiempos sea más eficaz que el mostrado por la monocapa 1. Pese a que los valores de ganancia máxima de la monocapa 2 (0.06 mg/cm^2) fueron ligeramente superiores a los de la monocapa 1 (0.03 mg/cm^2) tras 2000 h, en ambos sistemas se registraron oscilaciones de ganancias y pérdidas que podrían enmascarar el comportamiento real de cada una de ellas (ver Figura 5.7).

Tomando en consideración todo lo observado gracias al empleo de las técnicas de caracterización seleccionadas, se puede extraer que el mecanismo seguido por el recubrimiento monocapa 2 es el mostrado en la Figura 5.18.

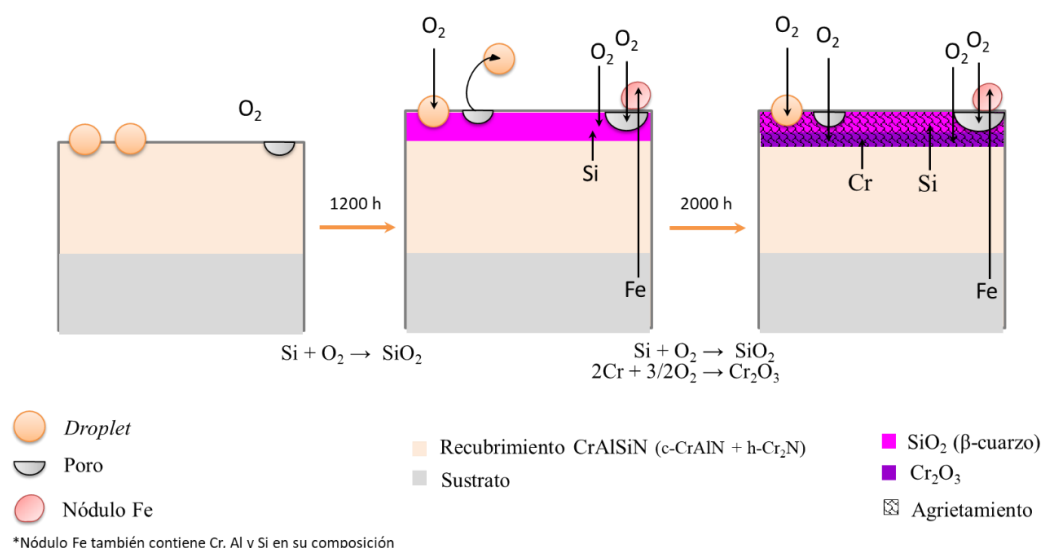


Figura 5.18. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos monocapa 2 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Monocapa 3 AR

Las micrografías superficiales de los recubrimientos monocapa 3 AR depositados sobre probetas de acero P92 preparadas hasta P600 fueron también evaluadas mediante SEM-EDX tras 0 h, 1200 h y 2000 h de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C, las micrografías superficiales son expuestas en la Figura 5.19.

En las micrografías superficiales realizadas en las probetas tras la deposición (Figura 5.19 a) se observa claramente al comparar estas muestras depositadas por una combinación de las técnicas CAE y MS-DC con las dos anteriores (Figura 5.11 a y Figura 5.15 a), que fueron depositadas únicamente por CAE, que la cantidad de *droplets* de pequeño y gran tamaño se ha visto drásticamente reducida, teniendo una superficie mucho más limpia de defectos. Los diámetros medios de los *droplets* encontrados en esta monocapa 3 AR oscilan entre 2-7 μm y los más grandes en torno a 25 μm y su composición (D) es muy parecida a la de la matriz (R).

Tras 1200 h (Figura 5.19 b) se observan áreas puntuales del recubrimiento en las que han emergido nódulos (N) ricos en hierro y oxígeno, lo que evidencia la difusión del hierro del sustrato hacia el exterior en estos defectos puntuales encontrados en la superficie. El resto de la superficie libre de defectos (R), la mayoría de *droplets*, e incluso áreas donde se aprecian descascarillamientos parciales (D), muestran un deterioro del recubrimiento debido a la presencia de oxígeno, y midiéndose un detrimento de la concentración de nitrógeno.

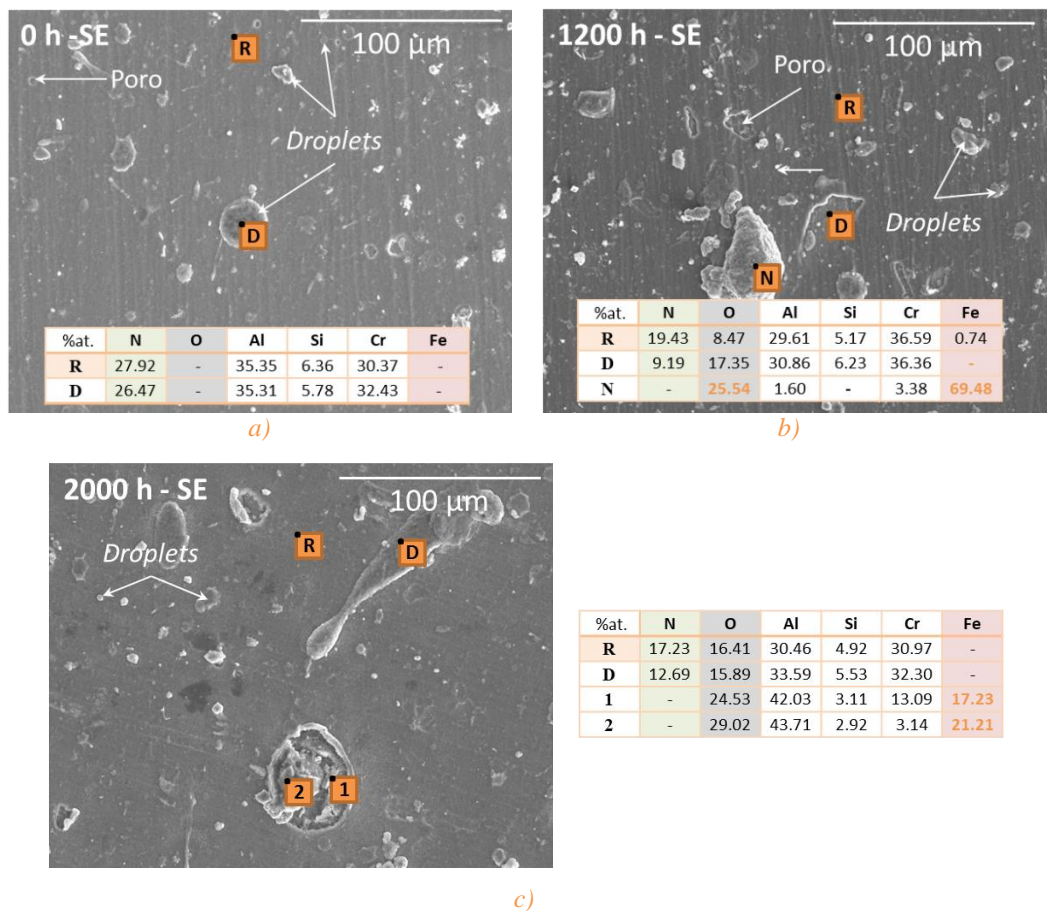


Figura 5.19 Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos monocapa 3 AR de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías. R es el recubrimiento libre de defectos, D es un defecto superficial y N es un nódulo.

Tras las 2000 h de ensayo (Figura 5.19 c), el análisis composicional muestra que en la mayor parte de la superficie de las probetas (R) y de los *droplets* (D), el recubrimiento se ha oxidado, presentando tanto nitrógeno como oxígeno. Sin embargo, al igual que se ha visto para las monocapas 1 y 2, el desprendimiento de *droplets* ha causado la aparición de poros de gran tamaño. Los análisis por EDX en su interior evidencian altos contenidos de cromo, hierro y oxígeno (análisis 1 y 2).

La Figura 5.20 expone las micrografías de las secciones transversales de las muestras recubiertas con la monocapa 3 AR sin oxidar y oxidadas tras 1200 h y 2000 h en presencia de vapor a 650°C y 1 bar.

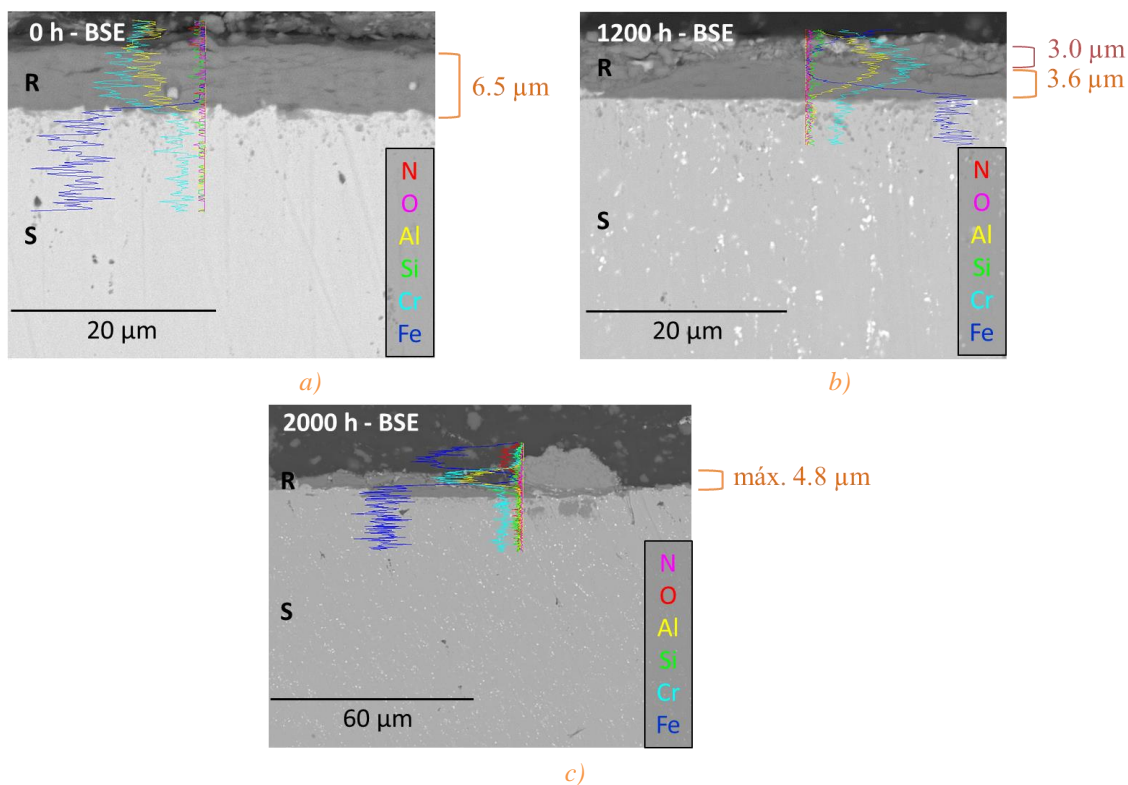


Figura 5.20. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos monocapa 3 AR de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX y espesores medidos por SEM. R es el recubrimiento y S el sustrato.

Se aprecia que el recubrimiento tras la deposición (Figura 5.20 a) es menos denso que el depositado sobre las muestras recubiertas con la monocapa 2, observándose grietas paralelas a la interfaz sustrato/recubrimiento en todo su espesor. Pese a ello, el espesor del recubrimiento se mantiene constante a lo largo de toda la superficie de la muestra (valor medio de 6.5 μm), tal y como muestra la micrografía transversal. Este valor tan elevado, en comparación con las muestras depositadas por CAE, se debe a que la combinación con el MS-DC resulta en mayores tasas de deposición, incluso habiendo empleado la mitad de cátodos como es el caso.

Probablemente a causa de esos defectos encontrados en la parte interna del recubrimiento, la capacidad protectora del mismo se ha visto reducida al ser expuesto al medio de oxidación y a las elevadas temperaturas de ensayo. Así, tras 1200 h (Figura 5.20 b) ya hay claras evidencias de la difusión de hierro desde el sustrato observándose tanto en la interfaz sustrato/recubrimiento como en superficie (análisis lineal por EDX). Tras 1200 h sólo un espesor medio de 3.6 μm de recubrimiento aparece sin modificaciones composicionales.

Al finalizar el ensayo (Figura 5.20 c), la sección transversal de la probeta muestra restos de un recubrimiento delaminado que deja expuesto el sustrato al medio por lo que se han desarrollado nódulos ricos en hierro. Estas observaciones concuerdan con las realizadas anteriormente en las micrografías superficiales (análisis 2 por EDX tras 1200 h), así como con los resultados obtenidos por XRD que se muestran a continuación en la Figura 5.21.

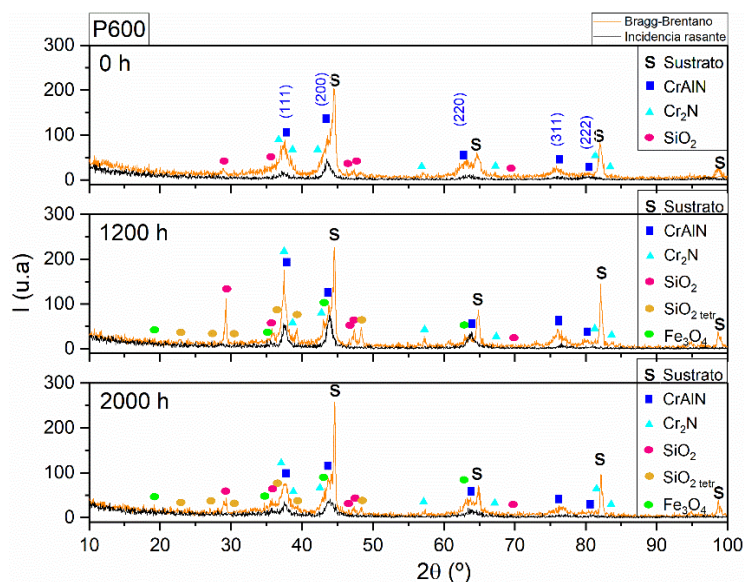


Figura 5.21. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos monocapa 3 AR de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600 y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

En estas muestras recubiertas, tras la deposición (0 h) se detectan máximos de difracción asociados a las mismas especies cristalinas que se vieron en los recubrimientos monocapa 1: sustrato, CrAlN, Cr₂N y SiO₂, correspondiente a la estructura β-cuarzo (ver Figura 5.21).

En este recubrimiento la segunda fase que refleja una mayor intensidad de los máximos de difracción, por detrás de los asociados al sustrato, es el CrAlN, que en este caso muestra un crecimiento preferencial en la dirección (200), propia de su estructura cristalina, como recoge la ficha patrón (ICDD: 04-015-6218). Posiblemente esto se deba a la combinación de la técnica CAE con el MS-DC, que ha aportado un cátodo de silicio puro al que se ha aplicado una corriente de 1000 W y ha ocasionado un mayor confinamiento del plasma en las cercanías del cátodo, favoreciendo el crecimiento en esa dirección y no en la esperada, ya que la potencia aplicada a los cátodos mixtos de AlSi en modo CAE fue la misma que en los dos recubrimientos anteriores (4500 W) [354].

Tras 1200 h de exposición al medio de oxidación, ya se aprecian dos máximos de difracción adicionales a los vistos en las muestras sin oxidar que se corresponden con:

- * **SiO₂ tetr**, es otro polimorfo del SiO₂, la α -cristobalita, con sistema cristalino tetragonal. Esta fase es metaestable, por lo que durante el calentamiento y el enfriamiento de las muestras ha debido de tener lugar la transición de fase α a la β de la cristobalita, que tiene lugar entre 220-270°C [356, 357].

Esta transición conlleva una modificación de la estructura cristalina de tetragonal ($\rho=2.32 \text{ g/cm}^3$) a cúbica ($\rho=2.20 \text{ g/cm}^3$), lo que pudo favorecer el mal comportamiento de estos recubrimientos a causa de la reducción volumétrica asociada a dicha transformación, que puede acumular tensiones de compresión que causen el agrietamiento de la capa de óxido.

- * **Fe₃O₄**: la presencia de hierro detectada en superficie por EDX en forma de grandes nódulos, con también elevado contenido de oxígeno, concuerdan con la presencia de esta fase cristalina denominada magnetita.

Ninguno de estos dos óxidos apareció en las simulaciones termodinámicas (Figura 5.3), porque la transición de fase del SiO₂ tetr se da a menores temperaturas que las mostradas en esas gráficas. No obstante, como se ha dicho, se trata de un óxido metaestable, que tenderá a transformarse en otro polimorfo más estable. Por otro lado, el Fe₃O₄ tampoco aparecía, porque en las simulaciones no se tuvo en cuenta la interacción del sustrato con la atmósfera, únicamente el recubrimiento (sin fallo).

A continuación se expone el mecanismo de degradación seguido por el recubrimiento monocapa 3 AR (Figura 5.22), que ha sido diferente a los anteriores. A pesar del efecto positivo de la incorporación de la técnica MS-DC, al obtener un menor número de defectos iniciales en superficie, las muestras al finalizar los ensayos de oxidación (tras 2000 h) han sufrido un fallo generalizado, siendo los recubrimientos que menor protección han mostrado hasta el momento.

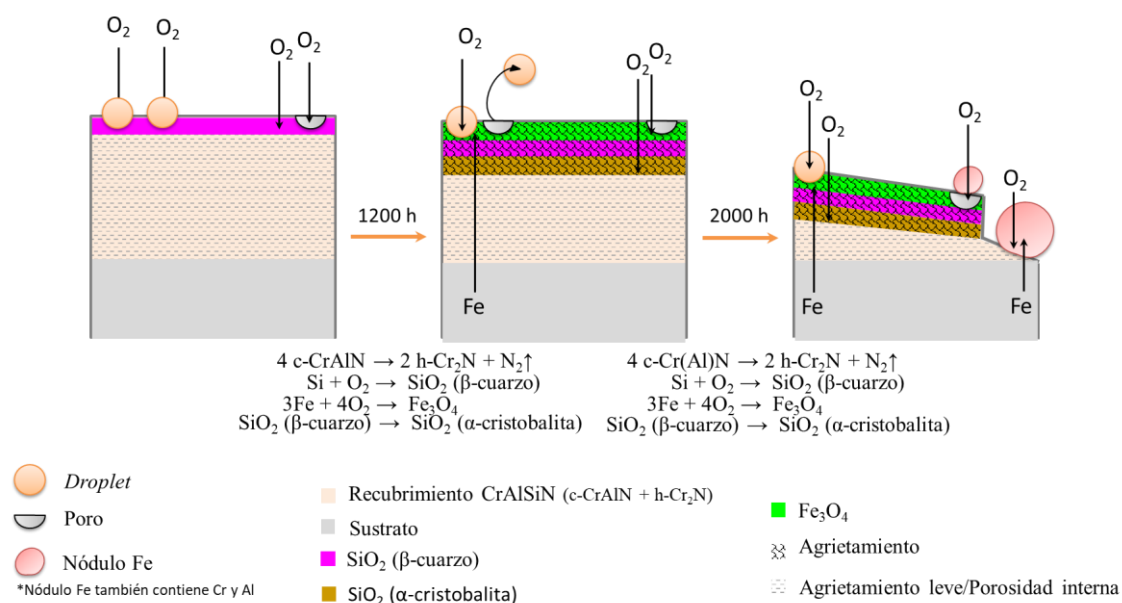


Figura 5.22. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos monocapa 3 AR de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Monocapa 3 AB

Este recubrimiento fue depositado a la vez que el recubrimiento anterior, pero las probetas se colocaron en el interior de la cámara de tal manera que estuvieron más próximas al cátodo de silicio puro (MS-DC), como se ve en la Figura 5.23. Por ello contiene una mayor concentración de silicio que el situado en la zona superior (3.91%at. y 1.93%at., respectivamente), más aun teniendo en cuenta que la mayor parte del material que se arranca del cátodo es de la parte central.

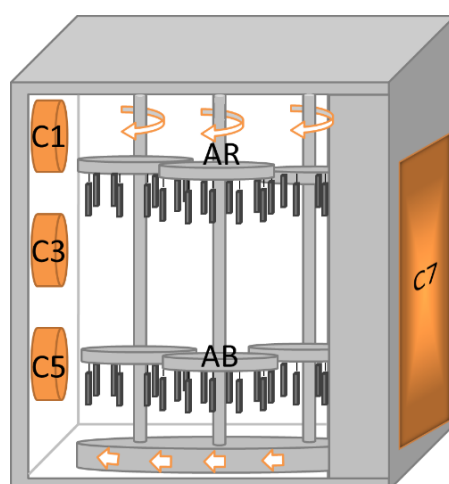


Figura 5.23. Esquema de la colocación de las muestras en el utillaje y de los cátodos en la deposición de los recubrimientos monocapa 3 AR y 3 AB.

En la Figura 5.24 se muestran los resultados obtenidos por SEM-EDX de las superficies de las muestras recubiertas por la monocapa 3 AB tras 0 h, 1200 h y 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C.

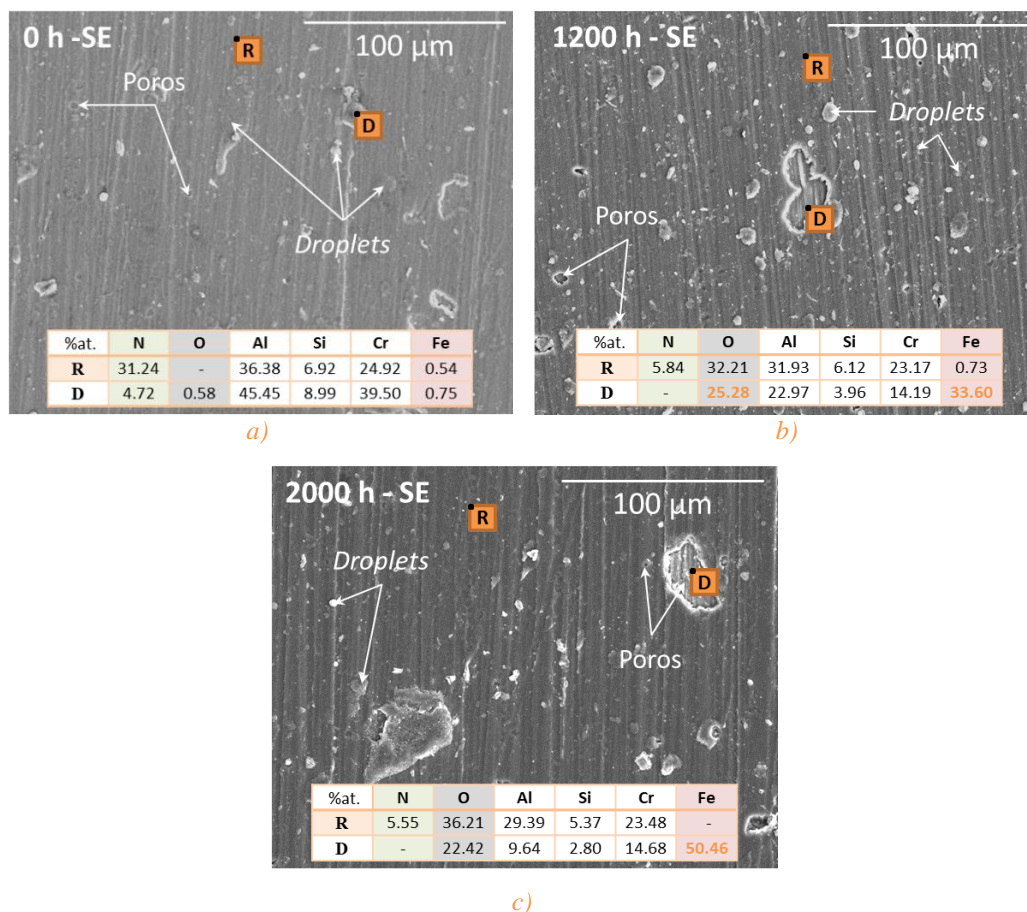


Figura 5.24 Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos monocapa 3 AB de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías. R es el recubrimiento libre de defectos y D es un defecto superficial.

Como se vio ya para la monocapa 3 AR, estas muestras también mostraron menos cantidad de *droplets* superficiales tras la deposición (Figura 5.24 a), gracias al empleo combinado de las técnicas CAE y MS-DC. Sus diámetros fueron muy similares (2-7 μm y $\approx 25 \mu\text{m}$). Pese a ello, al comparar con la matriz (R), los *droplets* (D) presentan un mayor contenido metálico de cromo y aluminio y baja concentración de nitrógeno, pero más elevada de oxígeno.

Tras el proceso de oxidación (Figura 5.24 b-c), la superficie (R) registró altos contenidos de oxígeno, aunque se sigue detectando cierta cantidad de nitrógeno. Incluso para el tiempo de oxidación más corto (1200 h) ya se han encontrado delaminaciones superficiales, midiéndose altos contenidos de hierro y oxígeno en su interior (D). Sin

embargo, en estas muestras no se ha hallado presencia de nódulos ricos en hierro emergiendo de la superficie, como sucedía en las monocapas 3 AR, por lo que el hierro detectado podría venir por la disminución del espesor del recubrimiento y no por su difusión a través del recubrimiento.

Teniendo en cuenta el estado del recubrimiento en superficie, y considerando además que se observó una mayor ganancia de masa en las curvas gravimétricas comparando con la monocapa 3 AR, se esperaba una morfología del recubrimiento en las micrografías de la sección transversal similares a esta (Figura 5.7). Sin embargo, como muestra la Figura 5.25, la apariencia es diferente.

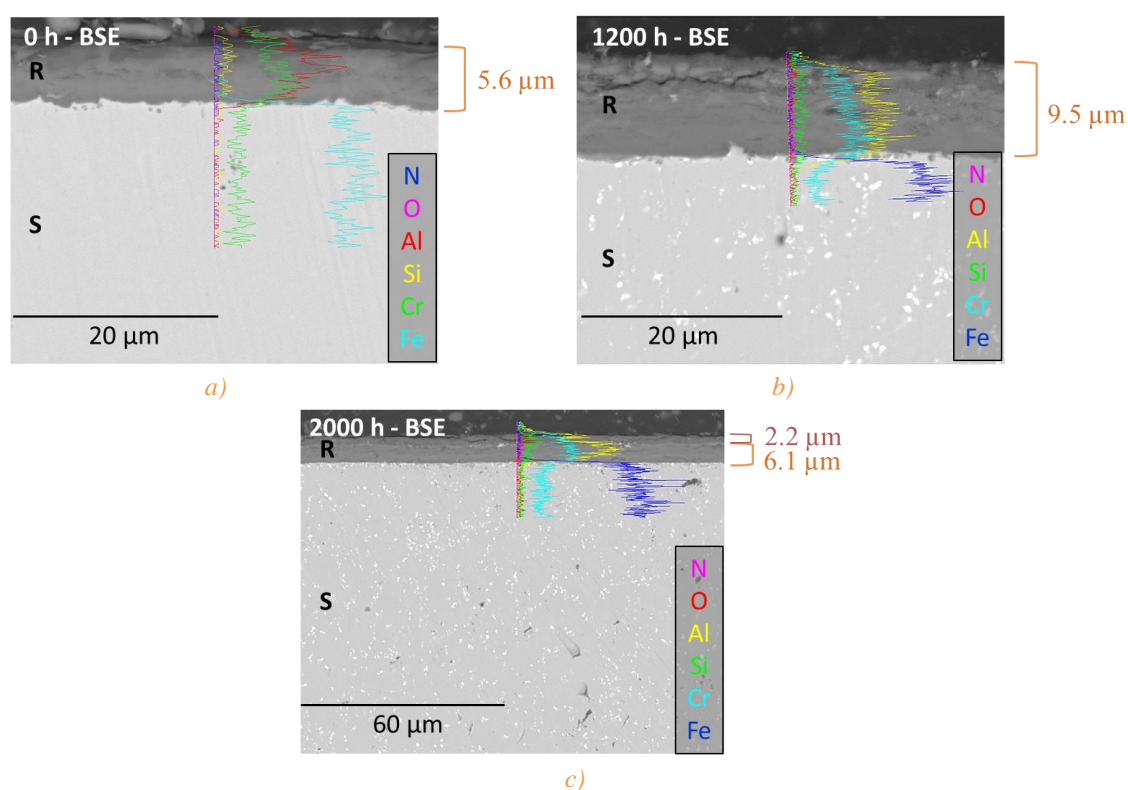


Figura 5.25. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos monocapa 3 AB de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX y espesores medidos por SEM. R es el recubrimiento y S el sustrato.

Sí se encuentra una distribución heterogénea del aluminio y del cromo, como se puede ver en el análisis lineal por EDX de la muestra sin oxidar (Figura 5.25 a), con una proporción semejante de ambos elementos en las inmediaciones de la interfaz sustrato/recubrimiento y una menor proporción de cromo en la superficie del recubrimiento.

Tras 1200 h (Figura 5.25 b), el recubrimiento incrementa su espesor, de 5.6 μm que tenía inicialmente a 9.5 μm ($\Delta e=3.9 \mu\text{m}$), lo que claramente explica la mayor ganancia mostrada en la curva gravimétrica. Aunque estos recubrimientos no muestran hierro en superficie tras las 1200 h de oxidación, sí comienzan a verse grietas en la parte más superficial del recubrimiento, como se observa en la micrografía. Dichas grietas persisten al finalizar el ensayo de oxidación (2000 h; Figura 5.25 c), cuando además se detecta un incremento claro en la proporción de oxígeno en la parte más superficial del recubrimiento ($e=2.2 \mu\text{m}$), aunque el resto del recubrimiento se mantiene sin modificaciones apreciables ($e=6.1 \mu\text{m}$).

La Figura 5.26 expone los resultados obtenidos por la difracción de rayos X a cada uno de los diferentes tiempos de oxidación.

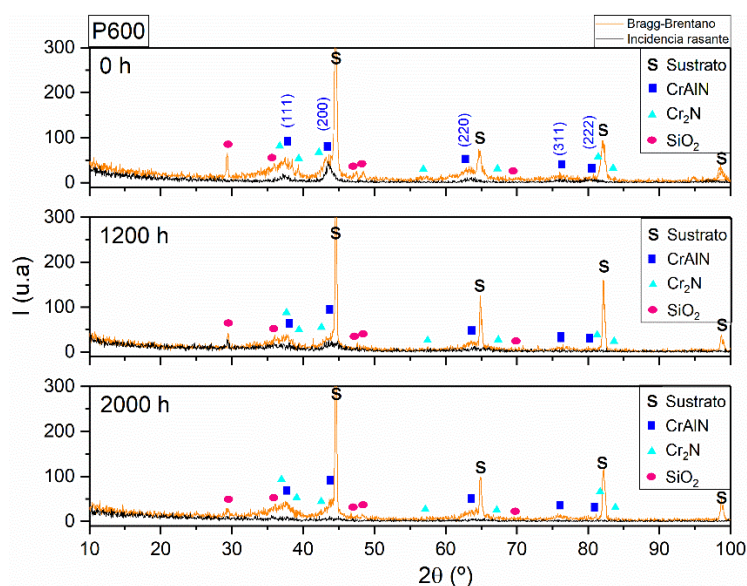


Figura 5.26. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos monocapa 3 AB de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600 y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Las especies mostradas inicialmente (0 h) son las mismas que se vieron en la monocapa 1 y en la monocapa 3 AR (sustrato, CrAlN, Cr₂N y SiO₂), pero la intensidad de los picos de CrAlN se ha visto reducida, aunque mantiene una ligera preferencia en cuanto a la dirección de crecimiento observada en el recubrimiento anterior, la (200). Por el contrario, los máximos asociados al SiO₂ son más intensos en este caso.

Tras la oxidación de las muestras (1200 h y 2000 h) no hay variaciones significativas en los difractogramas en cuanto a las fases cristalinas presentes,

concluyéndose que este recubrimiento posee una buena estabilidad térmica a las condiciones del ensayo.

Al observar las diferencias morfológicas que han mostrado los dos recubrimientos 3 (AR y AB), que fueron depositados simultáneamente durante el mismo proceso de deposición, se puede determinar la importancia que tiene la colocación de las muestras en el interior de la cámara de deposición y la distancia de los sustratos a los cátodos. Posiblemente, dichos cambios también estén relacionados con la tasa de deposición, que se relaciona a su vez con el espesor del recubrimiento y con la porosidad interna que se genera.

En la Figura 5.27 se esquematiza el mecanismo de interacción de las muestras recubiertas con la monocapa 3 AB con la atmósfera durante el tiempo de ensayo.

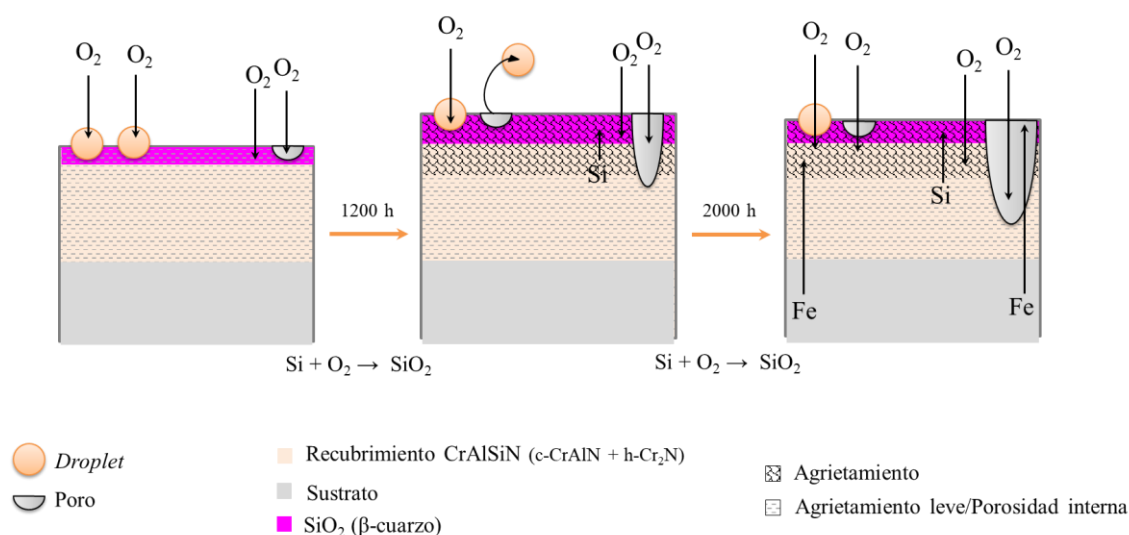


Figura 5.27. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos monocapa 3 AB de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Monocapa 4 AR

Las probetas de acero P92 preparadas hasta un acabado superficial de P600 se colocaron dentro de la cámara de deposición exactamente de la misma manera que se hizo para las monocapas 3. A pesar de ello, en este caso la composición de los recubrimientos monocapas 4 también fue semejante entre sí ($\approx 7\%$ at. de silicio y una relación $Cr/Al \approx 0.4$) aunque con mayores concentraciones de silicio al aplicar 3500 W al magnetron de silicio puro se lograron obtener. Seguidamente a la deposición del recubrimiento y tras la finalización de los ensayos, las muestras se analizaron por SEM-EDX para estudiar la

morfología y la composición en diferentes puntos representativos de la superficie de las muestras recubiertas por la monocapa 4 AR (ver Figura 5.28).

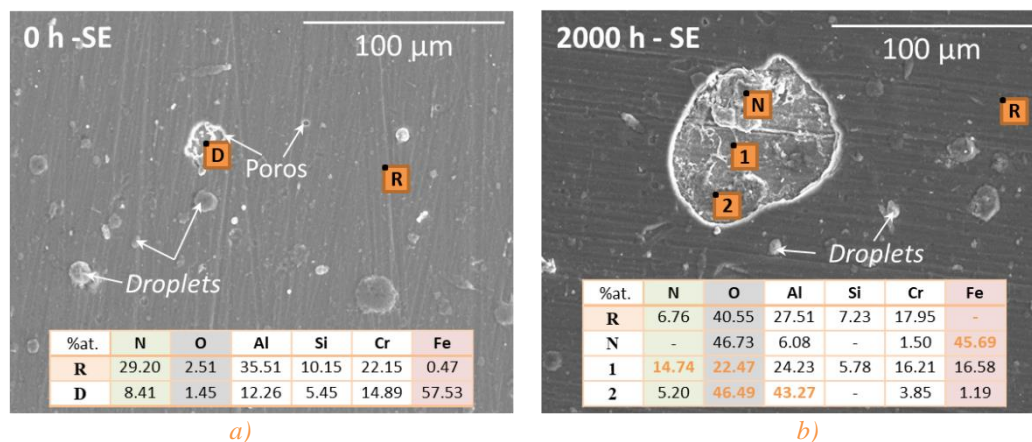


Figura 5.28 Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos monocapa 4 AR de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías. R es el recubrimiento libre de defectos, D es un defecto superficial y N es un nódulo.

La morfología superficial tras la deposición (Figura 5.28 a) muestra aún menos *droplets* que los reportados en las anteriores muestras, probablemente asociado a la mayor corriente aplicada al cátodo de silicio puro que fue empleado por la técnica MS-DC. Esos *droplets* tienen un diámetro de 2-4 µm, encontrándose algunos de mayor tamaño, de hasta 20 µm. Su composición es prácticamente igual a la hallada en la superficie del recubrimiento (R). También se han encontrado algunas zonas con poros (D) de hasta un diámetro de 13 µm, que muestran en sus EDX altos contenido de hierro, pero relativamente bajos contenidos de oxígeno. Aun así, la presencia de oxígeno inicial parece indicar que se ha formado una ligera capa de óxidos de manera espontánea, por la elevada afinidad de los elementos que componen el recubrimiento. Teniendo en cuenta su forma y su composición, cabe pensar en la posibilidad de que se deba a la caída de algún *droplet*, lo que ha reducido el espesor de la capa de recubrimiento en ese punto y por ello el detector de EDX registra la señal del hierro del sustrato.

Tras las 2000 h de oxidación (Figura 5.28 b), la superficie del recubrimiento (R) muestra grandes cantidades de oxígeno en el análisis EDX, sugiriendo la formación de una capa de productos de oxidación, pero al no detectar hierro, se descarta la difusión este elemento a través del recubrimiento hasta la capa externa de óxidos generada en superficie. De igual manera que en otras ocasiones (ej.: monocapa 3 AR tras el mismo tiempo de oxidación), algunos de los *droplets* de gran tamaño se han desprendido de la

superficie dejando un poro de grandes dimensiones. En el interior de estos poros comienzan a crecer nódulos ricos en hierro y oxígeno que salen del interior (N) y otras zonas (análisis 1 y 2) donde aún se registra nitrógeno, indicando que el poro no llega hasta el sustrato, aunque sí reduce el espesor de la capa de recubrimiento.

En la Figura 5.29 se exponen las micrografías de las secciones transversales de las muestras recubiertas por la monocapa 4 AR antes y después del proceso de oxidación.

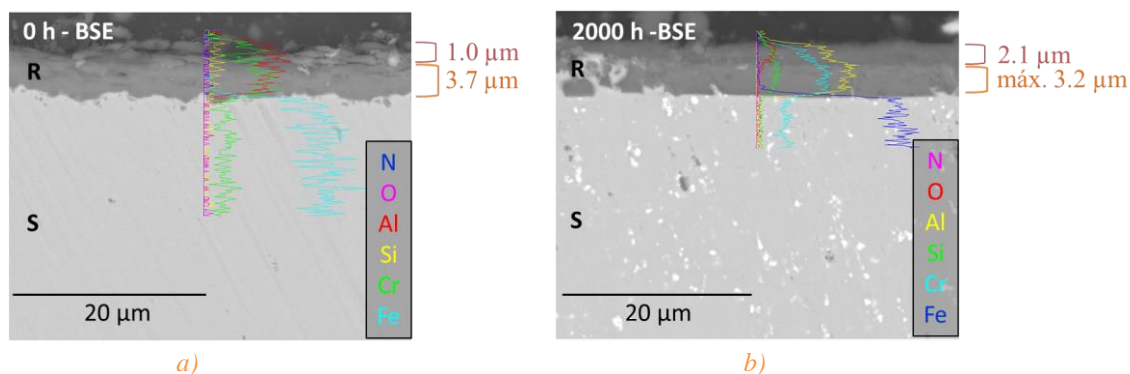


Figura 5.29. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos monocapa 4 AR de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX y espesores medidos por SEM. R es el recubrimiento y S el sustrato.

Tras la deposición (Figura 5.29 a), el aspecto del recubrimiento monocapa 4 AR es semejante a los de las monocapas 3, observándose una capa poco densa y heterogénea, aunque los análisis químicos muestran la misma composición en todo el espesor del recubrimiento. Dicho espesor mostró ciertas oscilaciones debidas a la preparación superficial del sustrato, por lo que el espesor medio analizado por SEM fue de 4.7 μm en total.

Tras la oxidación (Figura 5.29 b), hay áreas del recubrimiento que ya no protegen a la superficie del sustrato y otras en las que se detecta la formación de una capa superior, que sugiere la oxidación del recubrimiento, lo que concuerda con el análisis EDX realizado en superficie (R). El espesor del recubrimiento modificado por la oxidación es aproximadamente de 2.1 μm, según puede apreciarse en la micrografía expuesta. El análisis por EDX lineal muestra que posee menores concentraciones de cromo y de Al que el recubrimiento que se mantiene sin grandes variaciones ($e < 3.2 \mu\text{m}$), conservándose la concentración de silicio en el mismo rango.

Se puede concluir que la capacidad de protección de este recubrimiento es limitada, lo que está en concordancia con los valores de ganancia de masa obtenidos al finalizar el

ensayo (3.49 mg/cm^2), que son superiores a los del resto de recubrimientos depositados en arquitectura monocapa de este bloque.

Para conocer las fases cristalinas presentes antes y después de la exposición al medio de oxidación, la Figura 5.30 muestra los difractogramas obtenidos.

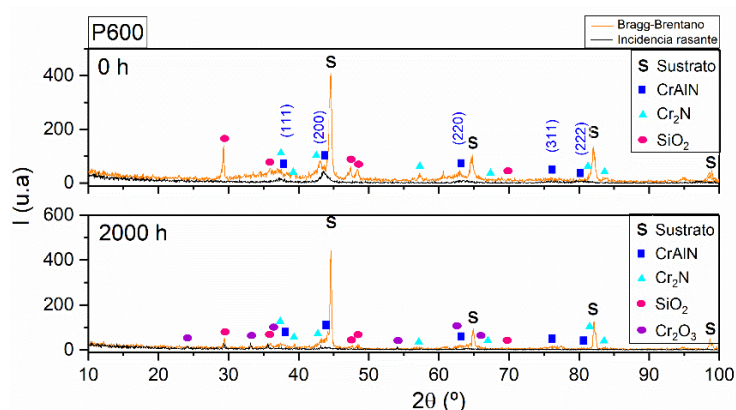


Figura 5.30. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos monocapa 4 AR de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600 y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

En el difractograma de las muestras sin oxidar (0 h), se han encontrado máximos de difracción asociados a los compuestos cristalinos comunes prácticamente a todos los recubrimientos evaluados hasta el momento. En este caso las intensidades de los máximos de difracción de la fase SiO_2 son las mayores registradas tras los máximos asociados al sustrato en la geometría Bragg-Brentano. Los de CrAlN siguen teniendo una menor intensidad, en la geometría Bragg-Brentano, a pesar de que el espesor de estas muestras es superior a las monocapas 1 y 2, debido al empleo combinado de la técnica CAE con la MS-DC. En cuanto a su dirección de crecimiento preferencial es la misma que la encontrada en las monocapas 3, la (200), y se mantiene así después del proceso de oxidación.

Una vez acabaron los ensayos de oxidación (2000 h), también se encontraron máximos de difracción correspondientes al Cr_2O_3 , cuya formación fue predicha por las simulaciones termodinámicas. Aunque otras especies que parecían ser termodinámicamente estables en el medio evaluado, no han sido detectadas como fases cristalinas, como es el caso del Al_2SiO_5 y Al_2O_3 .

Por tanto, el mecanismo de degradación del recubrimiento es muy semejante al mostrado por la monocapa 3 AB, pero en este caso los poros tras la oxidación son más profundos. La Figura 5.31 recoge el esquema de dicho mecanismo.

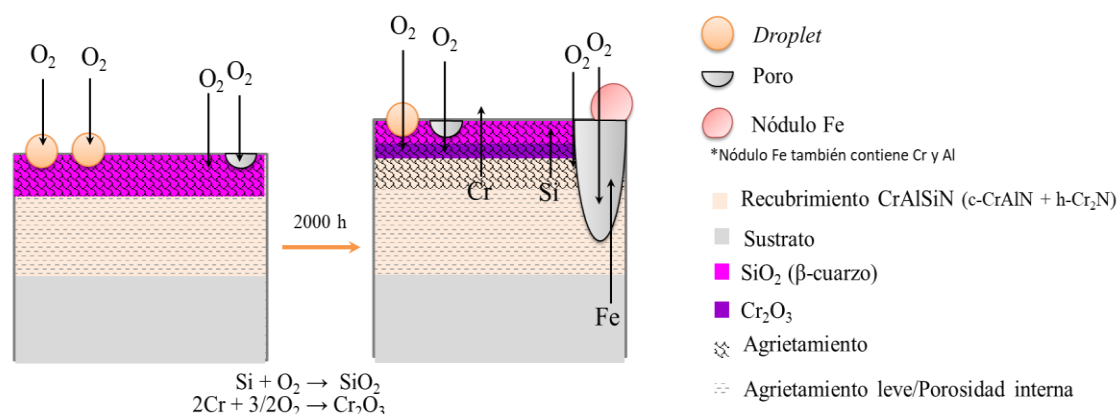


Figura 5.31. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos monocapa 4 AR de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Monocapa 4 AB

Este recubrimiento fue depositado al mismo tiempo que el anterior, y de la misma forma ya explicada en la sección dedicada al estudio de los recubrimientos monocapa 3. A diferencia de estos, en los que se observaron muchas diferencias morfológicas y composicionales entre sí, los monocapa 4 resultaron mucho más homogéneos composicionalmente.

Se evaluará a continuación las semejanzas morfológicas si las hubiera de este recubrimiento monocapa 4 AB con los recubrimientos anteriores. Primero observamos la superficie del mismo en la Figura 5.32 que muestra las micrografías obtenidas por SEM junto con los análisis por EDX realizados en puntos indicados.

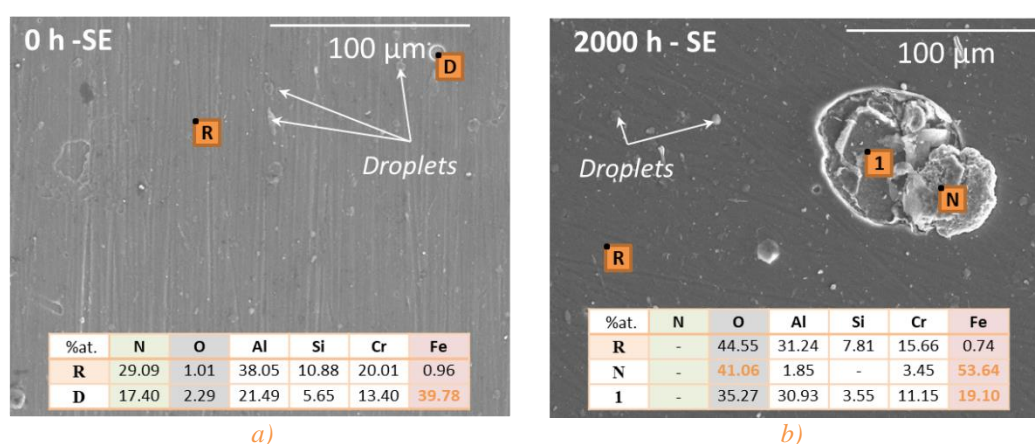


Figura 5.32 Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos monocapa 3 AB de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías. R es el recubrimiento libre de defectos, D es un defecto superficial y N es un nódulo.

De todas las muestras hasta el momento, esta es la que menos defectos superficiales muestra con diferencia tras la deposición (Figura 5.32 a), pero su superficie registra cierta cantidad de oxígeno en el EDX (R). Esto sugiere la oxidación espontánea de la superficie del recubrimiento. Se encuentra algún *droplet* de gran tamaño ($\phi=20\text{ }\mu\text{m}$), pero la gran mayoría son de tamaño pequeño ($\phi=1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$). Como algunos de ellos se han desprendido de la superficie dejan poros con diámetros similares (D), donde se miden elevadas concentraciones de hierro (39.78%at.).

Tras las 2000 h de oxidación (Figura 5.32 b), toda la superficie se encuentra completamente oxidada, no detectándose nitrógeno por EDX y sí altas concentraciones de oxígeno (R), por lo que se sugiere la formación de una capa gruesa de óxidos. Se han encontrado poros de gran tamaño que se pueden relacionar con el desprendimiento de *droplets*, midiéndose en su interior concentraciones de hierro apreciables (I), posiblemente por la reducción del espesor del recubrimiento en ese punto, e incluso el crecimiento de nódulos ricos en hierro y oxígeno (N).

En la Figura 5.33 se muestran las micrografías de las secciones transversales, donde se podrá evaluar su espesor y su morfología tras la oxidación en vapor de agua a 650°C .

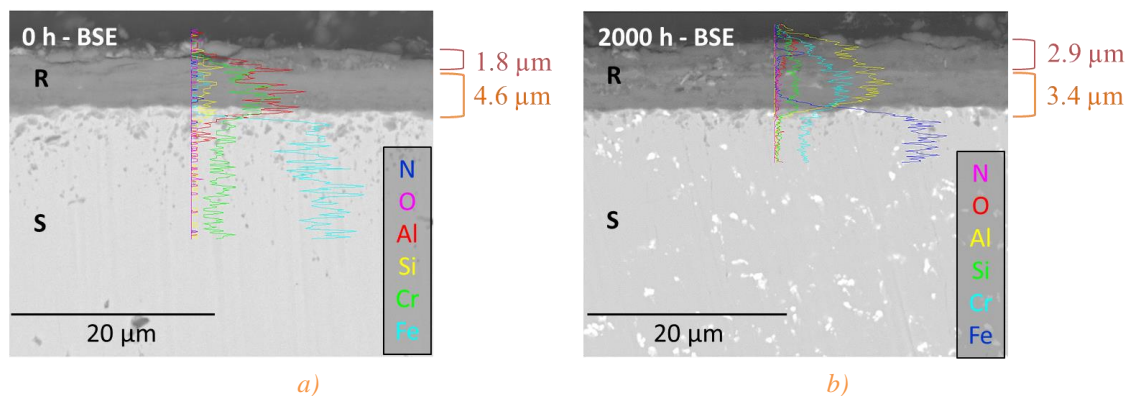


Figura 5.33. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos monocapa 4 AB de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX y espesores medidos por SEM. R es el recubrimiento y S el sustrato.

En la micrografía de la Figura 5.33 a (0 h) se puede ver la homogeneidad de la capa del recubrimiento tras la deposición, aunque en la parte superior se observan defectos similares a los encontrados en los otros recubrimientos depositados por las técnicas CAE y MS-DC combinadas (monocapas 3). Su espesor total es de $6.4\text{ }\mu\text{m}$, del cual $1.8\text{ }\mu\text{m}$ se corresponden a esa capa superior agrietada y con aspecto poco adherente, que posee la misma composición que el resto del recubrimiento.

Al finalizar los ensayos de oxidación (Figura 5.33 b), parte del recubrimiento se ha modificado por la difusión de oxígeno en la interfaz vapor/recubrimiento hacia el interior del mismo, donde además se ha visto reducida la cantidad de cromo y aluminio, y por la difusión del hierro en la interfaz sustrato/recubrimiento hacia el exterior ($2.9\text{ }\mu\text{m}$). Es de esperar, por tanto, que en los resultados obtenidos por XRD sobre esta probeta se muestre alguna fase que contenga hierro u óxidos de los elementos metálicos del recubrimiento.

La Figura 5.34 muestra los difractogramas de las muestras recubiertas con la monocapa 4 AB tras la deposición por CAE combinada con MS-DC y al finalizar los ensayos en presencia de vapor a 650°C .

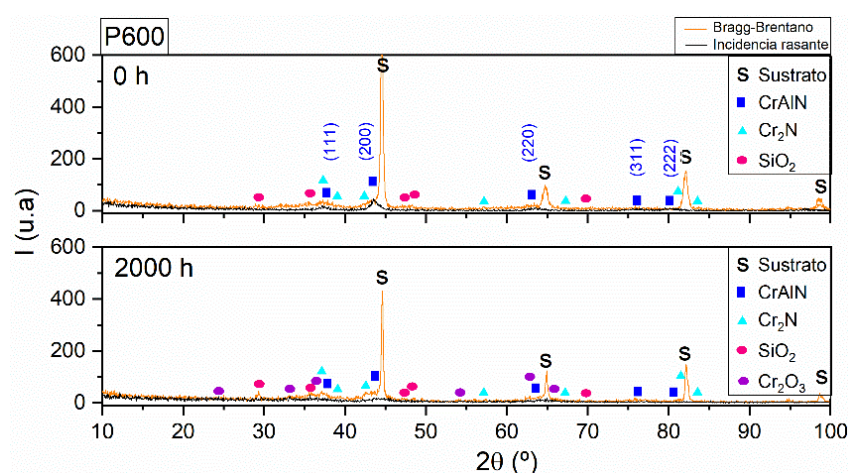


Figura 5.34. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos monocapa 4 AB de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600 y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

El difractograma de las muestras sin oxidar (0 h) exhibe exactamente las mismas especies cristalinas anteriormente reportadas (sustrato, CrAlN, Cr_2N y SiO_2) y, como también se ha visto en los últimos recubrimientos depositados por CAE combinada con MS-DC, los máximos de difracción del CrAlN han disminuido drásticamente su intensidad, manteniendo un crecimiento preferente en la dirección (200), que no se ve alterada durante los ensayos de oxidación.

Tras 2000 h de ensayo, todas las fases se conservan, pero la estabilidad térmica del recubrimiento se ha visto relativamente comprometida habiéndose detectado máximos asociados a la cromia (Cr_2O_3). Asimismo, los máximos del SiO_2 han aumentado levemente su intensidad, por lo que se intuye que el silicio se ha seguido oxidando con la exposición al medio de vapor.

Como la composición inicial de las dos monocapas 4 fue prácticamente igual y como en ambos casos la superficie se vio afectada por la reacción con el medio de oxidación las especies cristalinas encontradas son coincidentes. Sin embargo, tras las 2000 h se esperaban encontrar máximos de difracción asociados a óxidos de hierro, al haberse hallado nódulos ricos en hierro y oxígeno mediante el análisis de EDX en superficie. Pero esto no quiere decir que no se hayan podido generar con una estructura amorfa y que por ello no pudieron ser hallados por la técnica de XRD.

Considerando los resultados expuestos para este recubrimiento, se deduce que el mecanismo de oxidación fue semejante al observado en el recubrimiento anterior (monocapa 4 AR). Sin embargo, en esta monocapa 4 AB también se ha encontrado el crecimiento de nódulos superficiales ricos en hierro, que emergen de la superficie a través de los poros de gran tamaño conformados por la caída de droplets de gran tamaño (ver Figura 5.35).

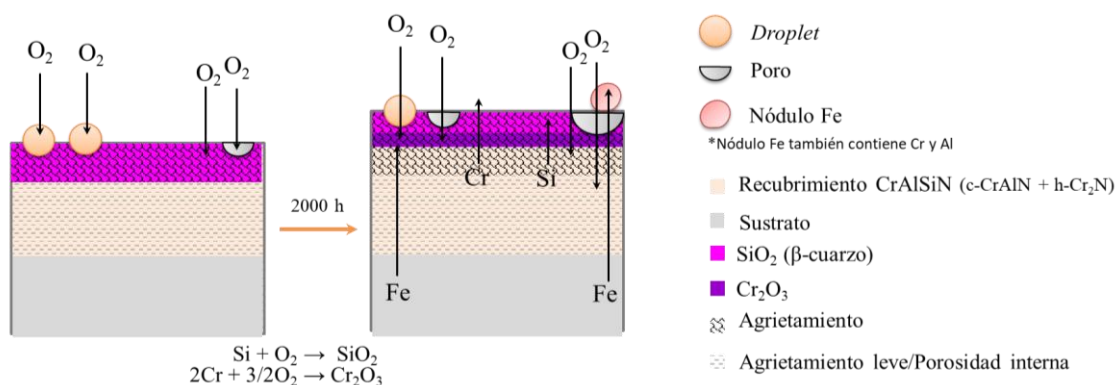


Figura 5.35. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos monocapa 4 AB de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

De esta tanda de recubrimientos depositados por la combinación de las técnicas de deposición CAE y MS-DC se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- * Los espesores obtenidos han sido muy superiores a los de los depositados únicamente por CAE, debido a la mayor tasa de deposición que reporta la MS a causa de la confinación del plasma por la combinación de los campos magnéticos y eléctricos que tienen lugar.
- * Se ha encontrado una cantidad muy inferior de *droplets* superficiales, debido a que el aporte energético sobre el cátodo no es tan elevado como con arcos

eléctricos donde se puede llegar a fundir puntualmente el material y de ahí la mayor formación de *droplets* (microgotas).

- * La dirección de crecimiento preferencial fue común a todos los recubrimientos depositados, indistintamente de su composición, siendo esa la dirección (200), ya que es aquella que posee la menor energía superficial todos los planos cristalinos de la estructura cristalina B1-tipo NaCl correspondiente al CrN [358, 359]. Esto se debe a que la evolución de la orientación durante el crecimiento cristalino tiene lugar cuando las energías libres del proceso se minimizan. En este proceso existen dos principales fuerzas que lo rigen: la energía de la superficial o de la intercara recubrimiento/sustrato y la densidad energética de la tensión interna del propio recubrimiento [360].
- * Los recubrimientos depositados en las muestras colocadas en la parte superior de la cámara, aún con la misma composición química que los situados debajo, han mostrado peores comportamientos frente a la oxidación en presencia de vapor de agua a 650°C. Esto se debe a la presencia de defectos de mayor tamaño en el interior del recubrimiento, como una mayor porosidad o agrietamiento, que indirectamente han promovido un mayor espesor del recubrimiento [361].
- * Los únicos recubrimientos que no han mostrado la formación de Cr₂O₃ cristalino en superficie han sido las monocapas 3, que han mostrado las concentraciones más bajas de silicio (4.60 y 3.91% at.). Quizá estos dos hechos puedan estar relacionados, por eso para completar el estudio el siguiente recubrimiento (monocapa 5) se depositó con la intención de que su contenido de silicio fuese inferior, en cuyo caso fue de 1.72% at.
- * Viendo el papel tan relevante del empleo del MS, para obtener recubrimientos con menor grado de defectos superficiales asociados a fallos localizados de los mismos, se ha optado por emplear únicamente esta técnica para los siguientes recubrimientos base CrAlSiN. Así, los siguientes recubrimientos se depositaron utilizando diferentes variantes de esta técnica que serán descritas más tarde, para evaluar adicionalmente su influencia en el carácter protector de los recubrimientos.

Monocapa 5

En la Figura 5.36 se muestran las micrografías SEM de la superficie de los recubrimientos monocapa 5, que fueron depositados sobre probetas de acero P92 previamente sometidas a un proceso de granallado y oxidadas en las mismas condiciones utilizadas a lo largo de este trabajo.

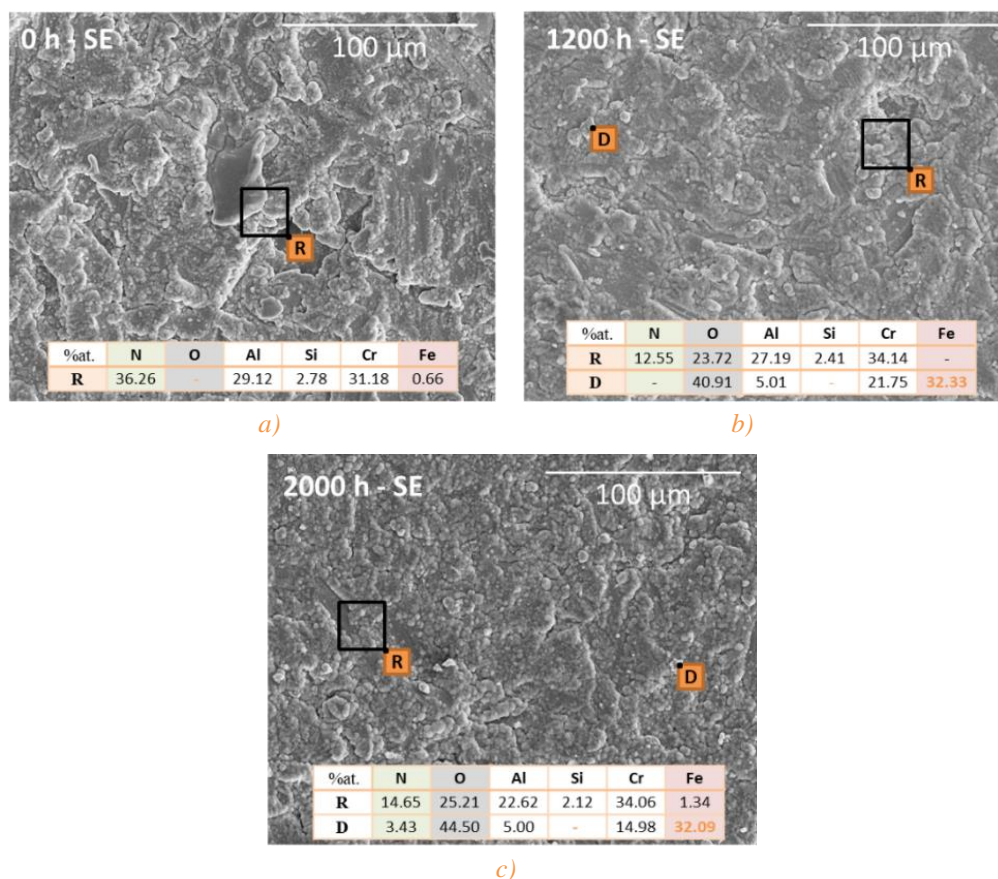


Figura 5.36 Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos monocapa 5 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta granallado, tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías. R es el recubrimiento libre de defectos y D es un defecto superficial.

Debido al granallado el aspecto superficial es completamente diferente que las muestras anteriores. Tras la deposición (Figura 5.36 a), la superficie no mostró indicios de oxidación, al no encontrarse concentraciones reseñables de oxígeno en ninguno de los análisis realizados. La superficie del recubrimiento (R) se compone principalmente de nitrógeno, cromo y aluminio con bajas concentraciones de hierro.

Tras el proceso de oxidación (Figura 5.36 b-c), todos los análisis EDX realizados en diferentes puntos de la superficie del recubrimiento (R) mostraron oxígeno, pero en su mayoría también se hallaron ciertas cantidades de nitrógeno incluso tras 2000 h. Tras

1200 h, los poros y sus proximidades (D) sí mostraron una oxidación completa y reportaron contenidos elevados de cromo sin la presencia de silicio. Por otro lado, se encontraron productos de corrosión característicos del sustrato y *droplets* (D) ricos en oxígeno, hierro y cromo, que mantuvieron su composición tras las 2000 h.

Considerando la gran rugosidad superficial y la heterogeneidad composicional, se espera que las secciones transversales también disten bastante de los recubrimientos anteriores. La Figura 5.37 muestra las micrografías de las mismas de probetas oxidadas a 0 h, 1200 h y 2000 h.

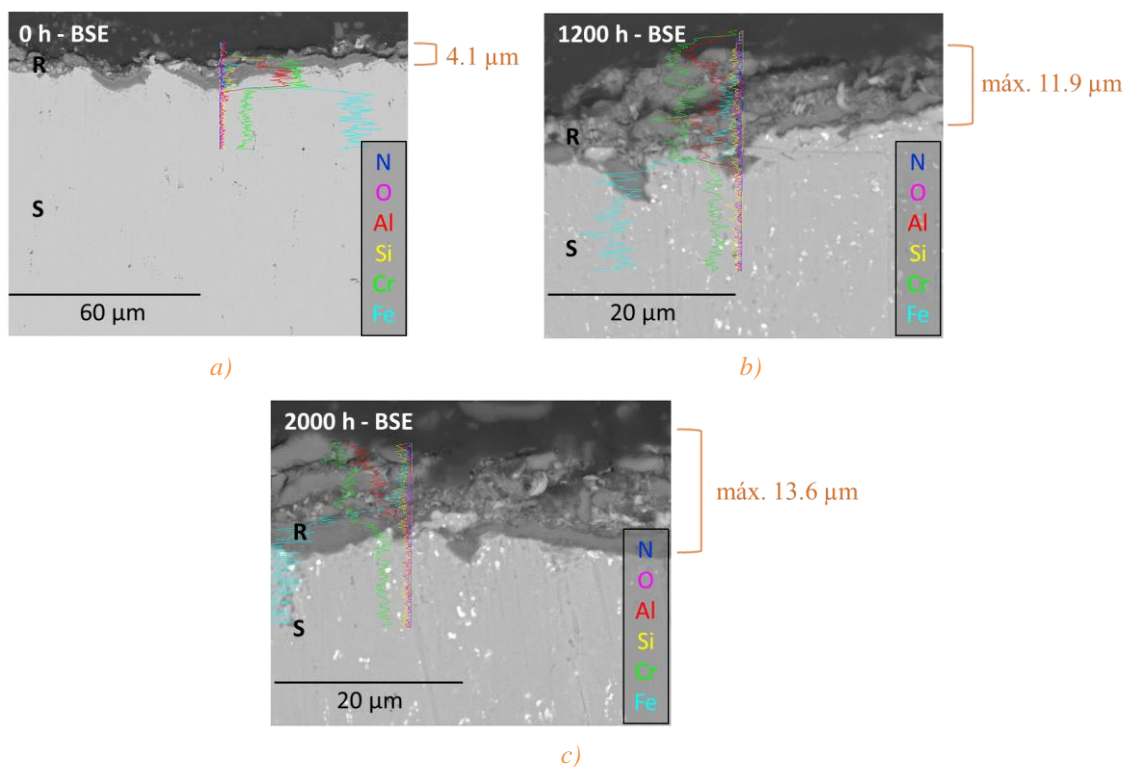


Figura 5.37. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos monocapa 5 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta granallado tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX y espesores medidos por SEM. R es el recubrimiento y S el sustrato.

En ellas se puede ver que ya tras la deposición (Figura 5.37 a), el recubrimiento conformado no cubre la totalidad de la superficie del sustrato, por ello el análisis en línea realizado por EDX en esa micrografía muestra un pequeño pico de hierro próximo a la superficie. Además, el recubrimiento en las zonas más homogéneas muestra dos capas de tonalidad diferenciada, siendo la más oscura e interna la que posee mayores cantidades de silicio.

Tras 1200 h (Figura 5.37 b) y 2000 h de oxidación (Figura 5.37 c), el recubrimiento aparece poroso y con poca adherencia. Al analizar los análisis lineales realizado en ambas muestras, se ve claramente que el hierro ha difundido hacia afuera a través del recubrimiento deteriorado por el proceso de oxidación.

Aun así, en la Figura 5.38 se muestran los resultados obtenidos por XRD para los recubrimientos monocapa 5 tras la deposición y a los dos tiempos de oxidación evaluados.

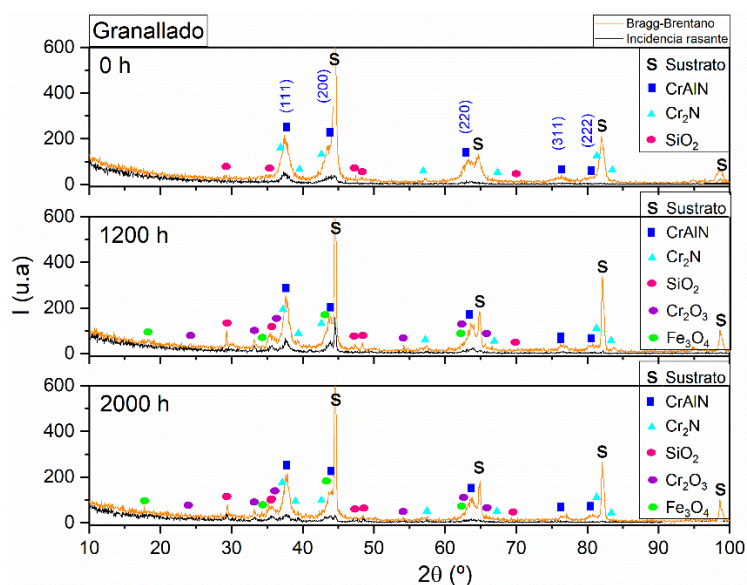


Figura 5.38. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos monocapa 5 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta granallado y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Tras la deposición (0 h) las fases cristalinas presentes en el recubrimiento monocapa 5 son las mismas que las reveladas en otras muestras anteriores: sustrato, CrAlN, Cr₂N y SiO₂. Al igual que sucedía en las monocapa 3 y 4, donde también se empleaba la técnica MS, aunque en combinación con la CAE, para este recubrimiento también se observa que la dirección de crecimiento preferencial del CrAlN es (200).

Una vez que el recubrimiento ha sido expuesto a la atmósfera de vapor de agua a 650°C (1200 h y 2000 h), tal y como se veía en los resultados de SEM-EDX, tuvo lugar el crecimiento de óxidos de cromo y de hierro, siendo la cromia y la magnetita las fases cristalinas asociadas. A su vez, se observa un aumento de la intensidad de los máximos de difracción del SiO₂ y una variación en la orientación preferencial del CrAlN de (200) al (111), probablemente asociada a la transformación o degradación del c-Cr(Al)N a h-Cr₂N, que sí posee esa dirección de crecimiento preferencial (ICDD: 00-035-0803).

Teniendo en cuenta los resultados expuestos, se puede afirmar que el recubrimiento monocapa 5 no ha sido protector frente a la oxidación en presencia de vapor de agua a 650°C, al haber depositado un recubrimiento deficiente con falta de continuidad superficial debido a la alta rugosidad del sustrato granallado. Aun así, tras 2000 h de exposición ha mostrado una ganancia de masa muy inferior a la del sustrato desnudo, ya que las pérdidas en masa que ha sufrido, debidas a la baja adherencia del recubrimiento y confirmadas mediante las micrografías SEM, han compensado la ganancia en masa asociada a la formación de capas de óxido como la magnetita (Fe_3O_4), verificada por los análisis de XRD.

Los resultados obtenidos para este recubrimiento, que inicialmente contenía un 1.72%at. de silicio, descartan la hipótesis planteada de que la formación de Cr_2O_3 cristalino en superficie estaba ligada a los inferiores contenidos de silicio. Para finalizar esta sección, en la Figura 5.39 se resume su mecanismo de degradación.

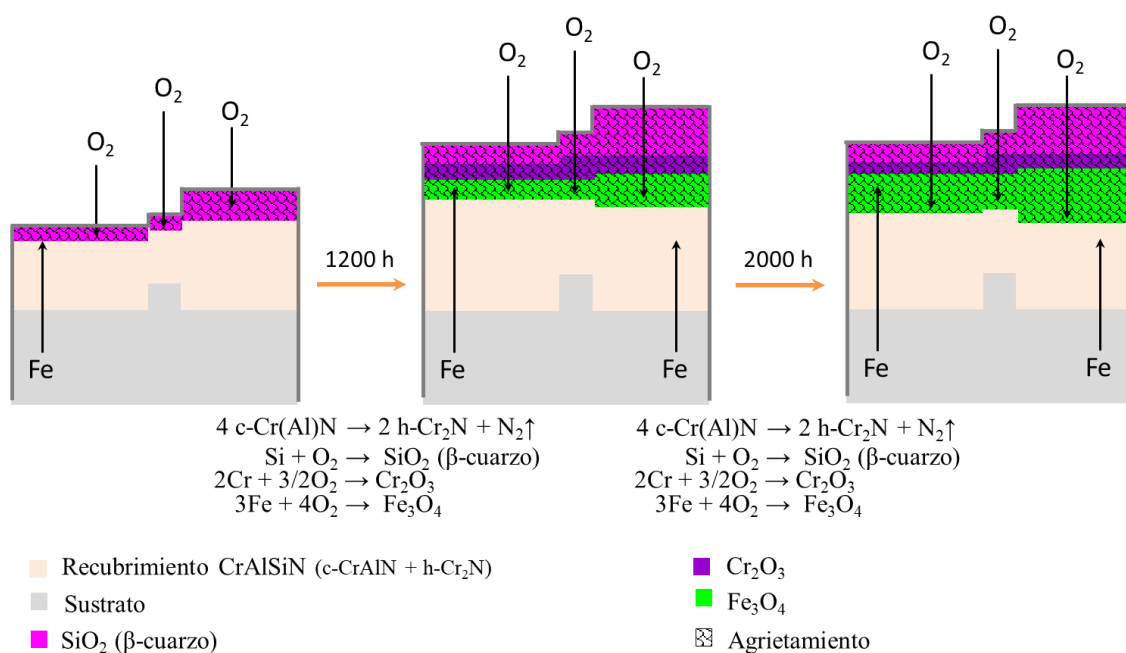


Figura 5.39. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos monocapa 5 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Monocapa 6

A diferencia del recubrimiento anterior, este fue depositado por otra variante del MS en la que se aplican pulsos de corriente alterna en el rango de media frecuencia (MS-MF). Se han reportado mejores resultados para depositar elementos semiconductores como el silicio con esta variante que con la MS-DC y está reemplazando a otras técnicas

como la MS-RF, porque se requieren fuentes de energía menos sofisticadas y costosas, siendo el proceso de deposición adaptable a aplicaciones a gran escala [194]. Asimismo, los recubrimientos depositados por MS-MF muestran superficies con menos defectos superficiales [192]. Además, en este recubrimiento se duplicó la corriente aplicada al cátodo de silicio para obtener mayores proporciones de este elemento.

En la Figura 5.40 se muestran las micrografías SEM de la superficie de los recubrimientos monocapa 6, también depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial de granallado y sometidos a las mismas condiciones de ensayo.

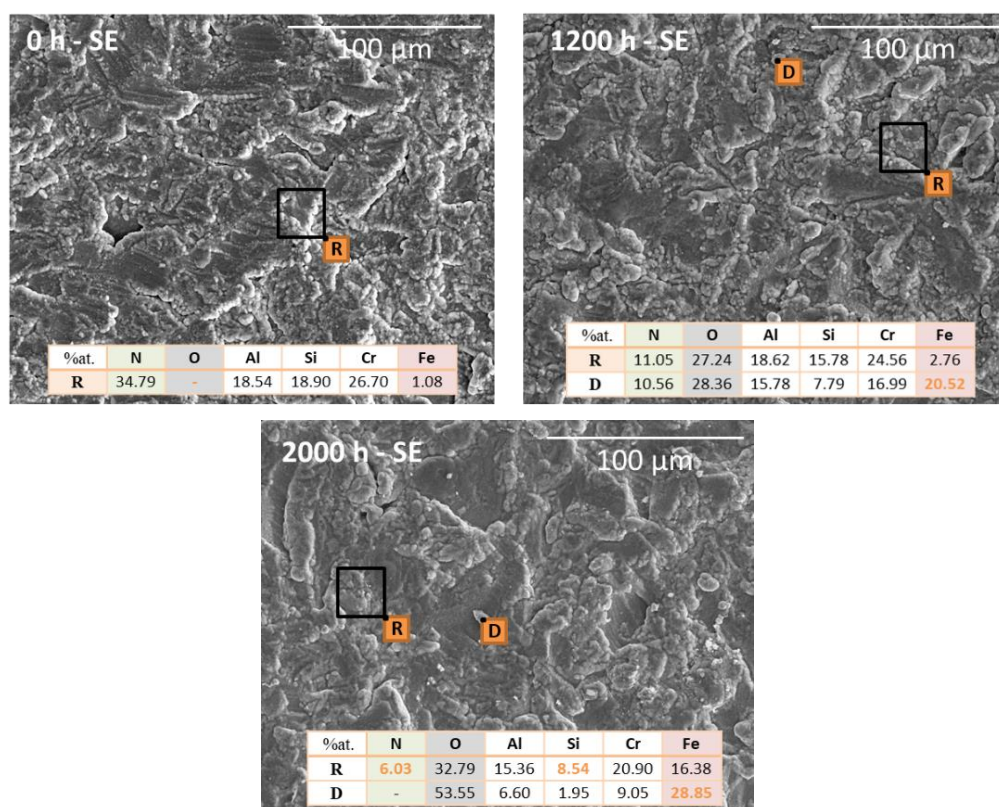


Figura 5.40. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos monocapa 6 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta granallado, tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías. R es el recubrimiento libre de defectos y D es un defecto superficial.

Como es de esperar, la morfología superficial es similar a la registrada por la monocapa 5, debido a que la preparación superficial fue exactamente la misma (granallado), porque se depositaron en un segundo proceso a continuación del primero, si la posibilidad previa de caracterizar los recubrimientos depositados. Tras la deposición, los análisis EDX detectan la presencia de hierro en superficie (<1.08% at.) (R).

Tras el proceso de oxidación, a ambos tiempos, todos los análisis realizados también mostraron oxígeno, aunque en la mayor parte de la superficie (R) se sigue encontrando nitrógeno, pero en las zonas con mayor rugosidad o en las zonas con poros (D) se detectan elevadas cantidades de hierro. Tras 2000 h, el análisis indicado como D no registra nitrógeno, por lo que parece que dicho defecto puede tratarse de un nódulo rico en hierro y oxígeno.

Para confirmar si este recubrimiento ha cubierto adecuadamente toda la superficie del sustrato, así como para evaluar su eficacia protectora, la Figura 5.41 muestra la sección transversal de los recubrimientos monocapa 6 a los diferentes tiempos de oxidación evaluados.

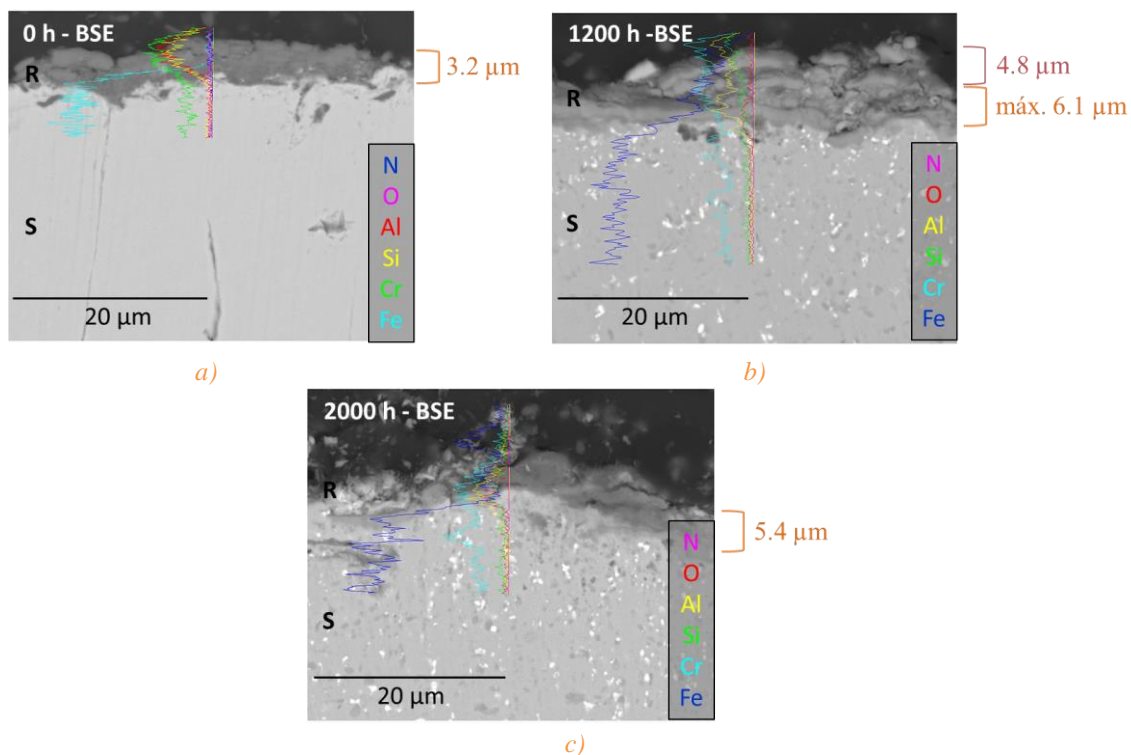


Figura 5.41. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos monocapa 6 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta granallado, tras a) 0, b) 1200 y c) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX y espesores medidos por SEM. R es el recubrimiento y S el sustrato.

Al igual que sucedía en la monocapa 5, este recubrimiento tras la deposición (Figura 5.41 a) no llega a cubrir de forma efectiva la superficie del sustrato, aunque las modificaciones introducidas en los parámetros de deposición han mejorado la continuidad del mismo respecto a la monocapa 5, debido a la rugosidad que le confiere el granallado al sustrato. Las zonas recubiertas muestran homogeneidad en su composición, aunque

también se aprecia porosidad y pobre adherencia, de igual modo que sucedió en las muestras depositadas por la combinación de las técnicas CAE y MS-DC.

Tras la oxidación, tanto a 1200 h (Figura 5.41 b) como al finalizar el ensayo a 2000 h (Figura 5.41 c), como cabe esperar se miden altas concentraciones de hierro a lo largo de todo el recubrimiento evidenciando un deterioro gradual.

La Figura 5.42 expone los resultados obtenidos por XRD para los recubrimientos monocapa 6 antes y tras la oxidación.

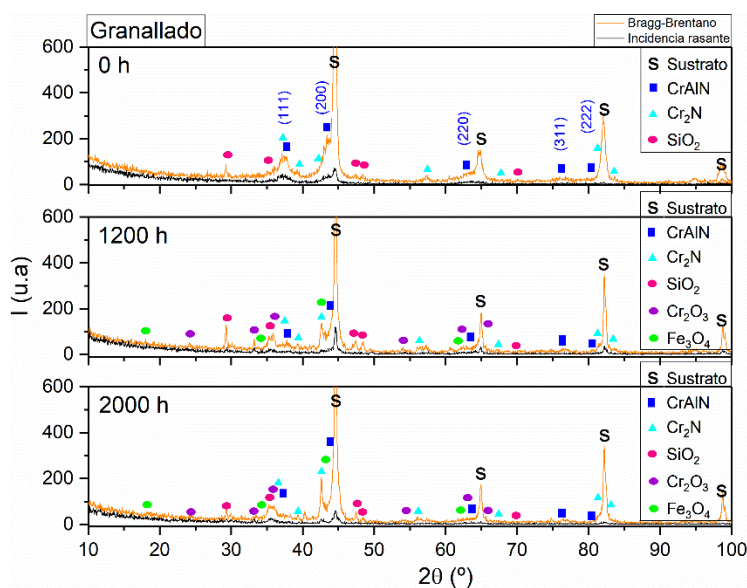


Figura 5.42. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos monocapa 6 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta granallado y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

El difractograma obtenido tras la deposición es prácticamente idéntico al de la monocapa 5, las mismas fases y la misma orientación de crecimiento preferencial del CrN. Tras la exposición de las muestras al medio de oxidación, los máximos de difracción del Cr₂N se observan más claramente que en la monocapa 5, al verse reducida la intensidad de los asociados al CrN, lo que indica que se ha transformado a Cr₂N más fácilmente, por lo que la estabilidad térmica de este recubrimiento es menor. En cuanto a los productos de oxidación formados, tampoco ha habido variación de aquellos reportados para la monocapa 5.

La principal conclusión que se pueden extraer de estos dos últimos recubrimientos, cuya preparación superficial ha sido semejante a la empleada en muchos componentes de la industria, es que al menos los recubrimientos depositados por técnicas de PVD requieren de una preparación superficial mínima, para que durante la deposición no se

produzcan sombras que provoquen que el recubrimiento no se deposite sobre toda la superficie y que su espesor no sea homogéneo. Es por ello, que para las próximas dos monocapas la preparación superficial volvió a ser el desbastado hasta granulometría P600, pero manteniendo la variante de MS empleada para depositar la monocapa 6, la MS-MF.

A modo de resumen de esta sección se esquematiza en la Figura 5.42 el mecanismo de degradación de este recubrimiento, que prácticamente semejante al seguido por la monocapa 5, pero en este caso el recubrimiento presentó cierto agrietamiento incluso en el recubrimiento.

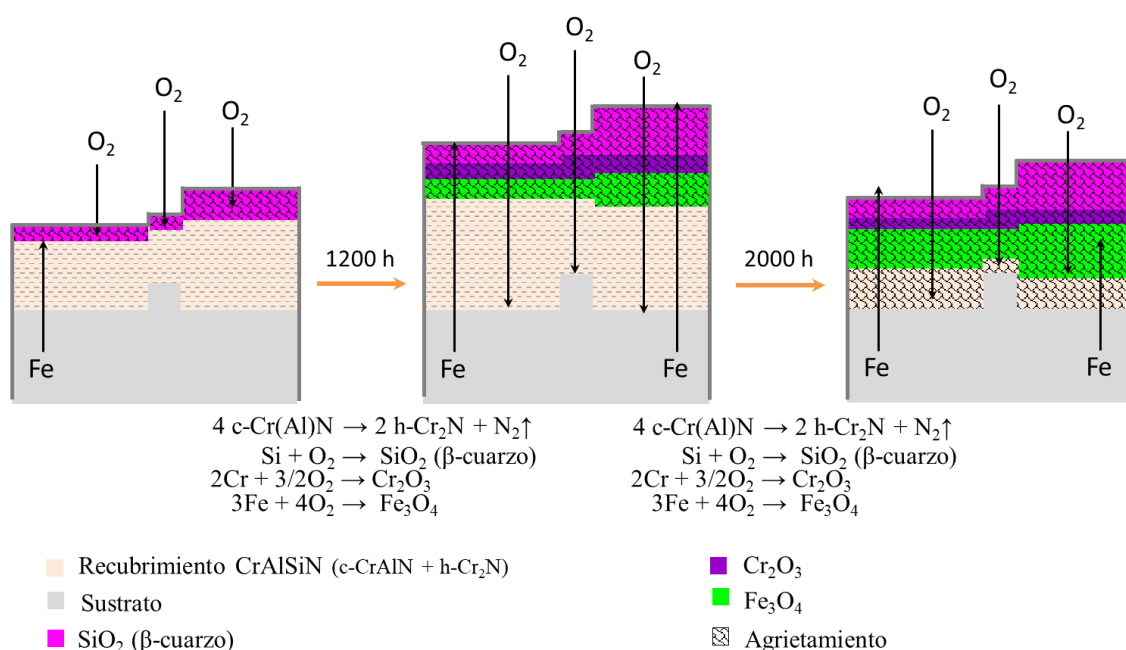


Figura 5.43. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos monocapa 6 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Monocapa 7

La Figura 5.44 expone las micrografías SEM de la superficie del recubrimiento monocapa 7 antes y después de la oxidación, que ha sido en el que mayor porcentaje de silicio se ha podido depositar (20.79%at.). A diferencia de las muestras anteriores, las monocapa 7 finalizaron los ensayos de oxidación tras 1200 h a causa de valor de ganancia de masa tan elevado que se detectó al dibujar la curva gravimétrica.

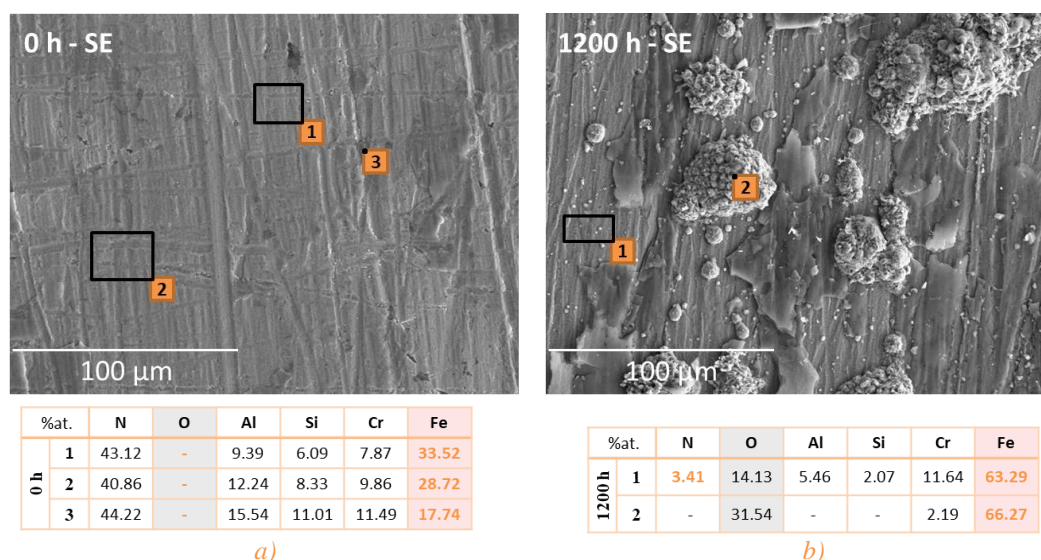


Figura 5.44. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos monocapa 7 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

La micrografía de la muestra sin oxidar (Figura 5.44 a) muestra una topografía superficial prácticamente libre de defectos procedentes de la técnica de deposición, por lo que se ratifica que el empleo de MS-MF reduce drásticamente la cantidad de *droplets* y poros consecuencia de su desprendimiento. Sin embargo, es importante destacar que los tres análisis químicos realizados evidencian altas concentraciones de hierro en superficie.

Tras 1200 h de oxidación (Figura 5.44 b), la superficie ha sufrido un cierto grado de oxidación como muestra en análisis 1 además de haber crecido nódulos de gran diámetro ($\phi \approx 45 \mu\text{m}$) conformados por aglomerados esféricos ricos en oxígeno y hierro (análisis 2).

Seguidamente, en la Figura 5.45 se muestran las micrografías de las secciones transversales correspondientes a ambas muestras, a los dos tiempos evaluados.

Al analizar la micrografía de la sección transversal del recubrimiento tras la deposición (Figura 5.45 a), se ve claramente que el recubrimiento no tiene continuidad. Aparece el recubrimiento seccionado dejando zonas de sustrato sin recubrir en las que la oxidación del mismo no se ve dificultada. El espesor medio de la monocapa 7 es de 4.8 μm y su composición no muestra oxidación inicial.

Sin embargo, tras 1200 h de ensayo (Figura 5.45 b), claramente se observa el crecimiento de las capas de óxidos adheridas directamente al sustrato, sin que el

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

recubrimiento haga de barrera. Por un lado, la interfaz recubrimiento-sustrato está formada por una capa de 2.3 μm compuesta principalmente por el mismo óxido rico en hierro analizado en el análisis 2. En ese punto se ha perdido la continuidad del recubrimiento y el sustrato se ha oxidado como si no hubiera tenido un recubrimiento. Este último hecho, explica los enormes valores registrados en su curva gravimétrica y por qué llegaron casi a alcanzar la curva del sustrato sin recubrir.

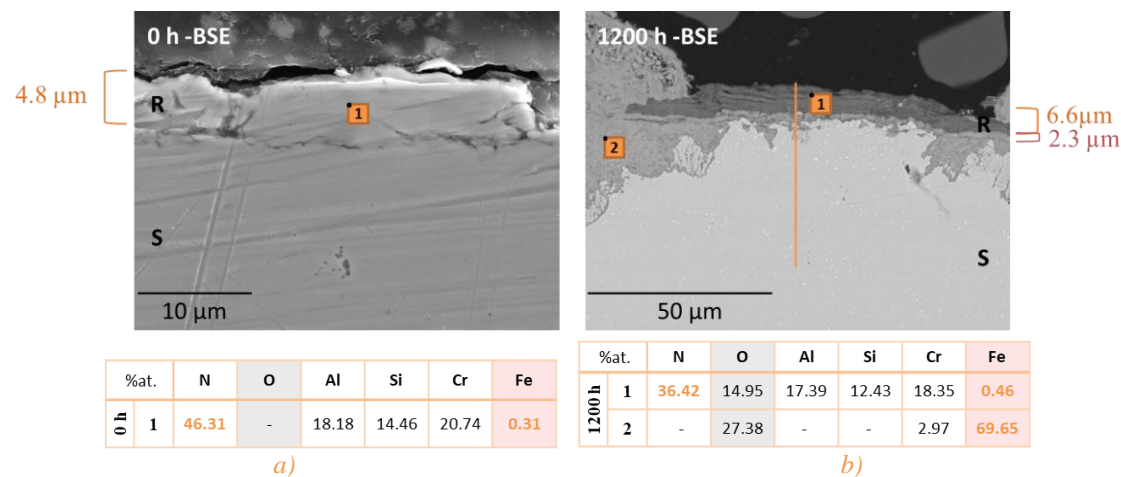


Figura 5.45. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos monocapa 7 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX y espesores medidos por SEM. R es el recubrimiento y S el sustrato.

A pesar de los malos resultados obtenidos por SEM-EDX y del claro fallo del recubrimiento, en la Figura 5.46 se muestran los difractogramas de rayos X, para conocer si el alto contenido de silicio ha variado alguna de las especies cristalinas que hasta ahora se han obtenido en los otros recubrimientos con menores porcentajes de silicio.

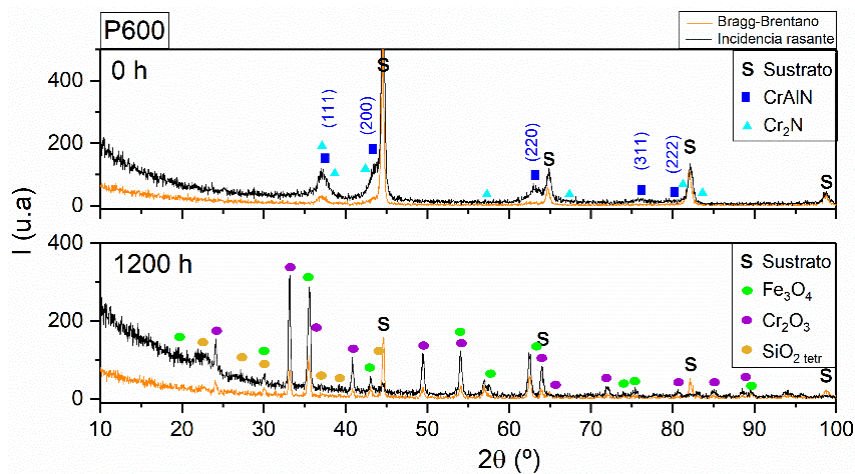


Figura 5.46. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos monocapa 7 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P600 y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Los resultados de XRD muestran que tras la deposición (0 h) la fase principal del recubrimiento es el CrAlN, cuya dirección de crecimiento preferencial es la (200). En esta monocapa no se han encontrado picos de difracción asociados a ningún óxido, ni siquiera al SiO₂ común a prácticamente todos los recubrimientos hasta ahora evaluados en este bloque, lo que concuerda con los EDX realizado en la superficie de las muestras sin oxidar.

Contrariamente, tras las 1200 h, la situación es la opuesta, no se han hallado picos asociados a ningún nitruro, pero sí a los óxidos de cada uno de los elementos metálicos que lo conforman. Es decir, se han reportado picos correspondientes a la magnetita, a la cromia y a la α -cristobalita (SiO₂ tetr), que también apareció en la monocapa 3 AR.

La Figura 5.47 recoge el mecanismo seguido por este recubrimiento, el cual únicamente está relacionado con los defectos encontrados tras la deposición, sobre todo por las zonas donde sombrías y hace que el recubrimiento depositado no sea homogéneo.

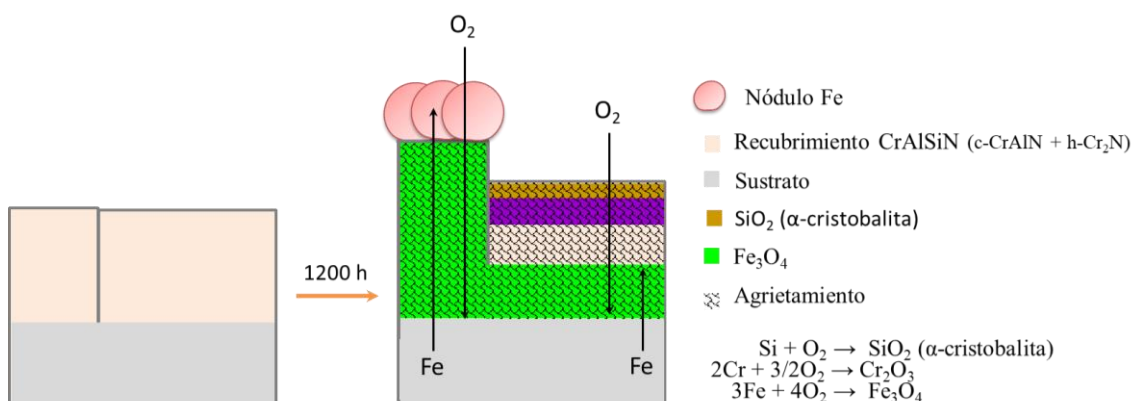


Figura 5.47. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos monocapa 7 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Monocapa 8

En la Figura 5.48 se muestra la evolución de la superficie de las muestras recubiertas por la monocapa 8 al comparar su aspecto superficial antes y después del proceso de oxidación. Los análisis químicos sobre este recubrimiento cuantifican una relación Cr/Al=13.04 y una concentración de silicio de 5.31% at.

En las micrografías de la superficie sin oxidar (Figura 5.48 a), al igual que se vio en la muestra anterior, depositada igualmente por MS-MF, apenas se observan *droplets* ($\phi \approx 2 \mu\text{m}$), teniendo estos una composición similar a la del recubrimiento, aunque con una leve variación en la concentración de cromo y silicio, así como una ligera presencia de

hierro. La presencia de oxígeno sugiere un cierto grado de oxidación, como también se ha visto en otros ya estudiados, como las monocapas 1, 2, 3 AB, 4 AR y 4 AB. Esto se debe a la elevada afinidad de los elementos metálicos del recubrimiento con el O₂ atmosférico.

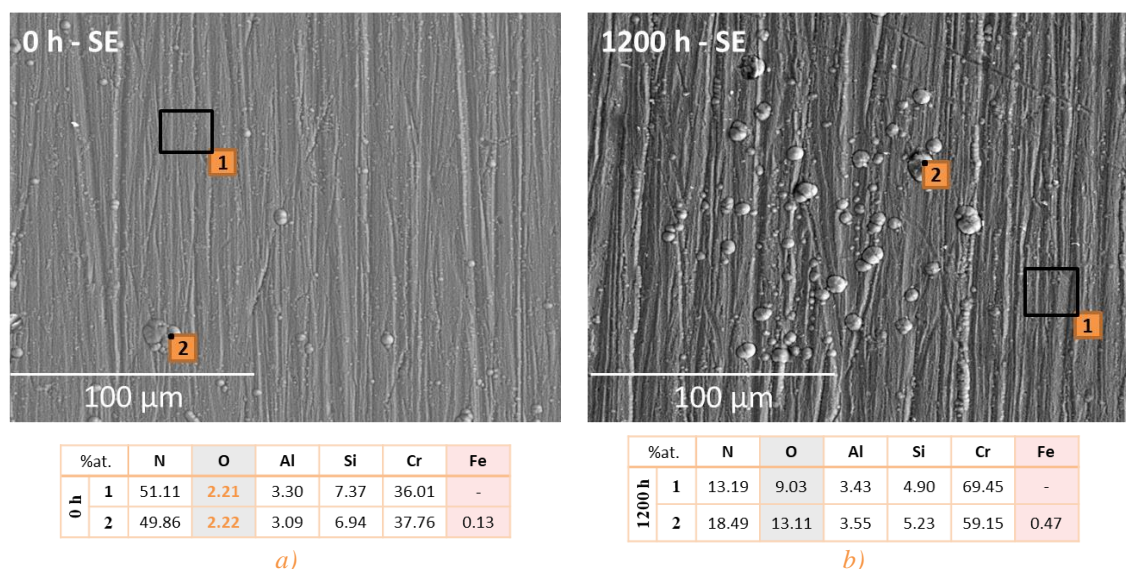


Figura 5.48. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos monocapa 8 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

Al finalizar el ensayo de oxidación (1200 h; Figura 5.48 b), la superficie mostró unos niveles del oxígeno ligeramente superiores. Lo más relevante que se extrajo de los dos análisis de EDX que se realizaron en los puntos marcados en las imágenes, fue el incremento de la cantidad de cromo en superficie 69.45 y 59.15% at., respecto a un 36.01 y 37.76% at. inicial. Esta acumulación puede indicar la generación de una capa protectora de Cr₂O₃.

Con el fin de seguir extrayendo conclusiones acerca del comportamiento de este recubrimiento, la Figura 5.49 muestra las micrografías de la sección transversal de las muestras a los dos tiempos evaluados, tras la deposición y tras 1200 h de oxidación.

La morfología del recubrimiento CrAlSiN en su sección transversal se mantiene homogénea tras la oxidación, aunque se observa un bandeo que los análisis por EDX relacionan con variaciones en las concentraciones de silicio (bandas oscuras) y de aluminio (bandas claras).

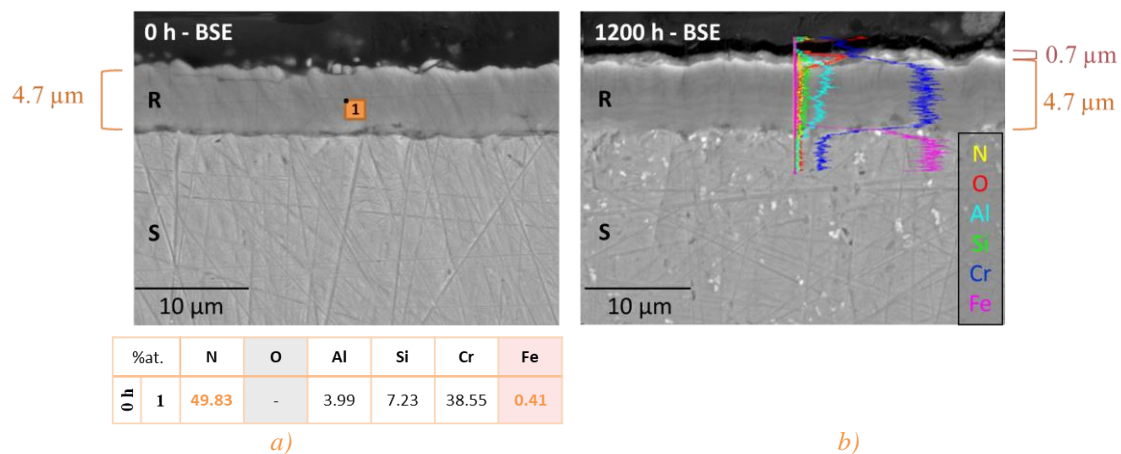


Figura 5.49. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos monocapa 8 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX y espesores medidos por SEM. R es el recubrimiento y S el sustrato.

Puede medirse una ligera variación en el espesor inicial (4.7 μm) frente al final total (5.4 μm) que se debe a la presencia de una capa de óxido de 0.7 μm que ha crecido sobre la muestra oxidada, que según los análisis de EDX es un óxido rico en cromo. Este óxido parece ser protector ya que la difusión del oxígeno desde la intercara medio/recubrimiento hacia el interior y del hierro desde la interfaz sustrato/recubrimiento hacia la superficie es prácticamente nula según esta técnica de análisis.

En la Figura 5.50 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras recubiertas con la monocapa 8 antes y después de la oxidación.

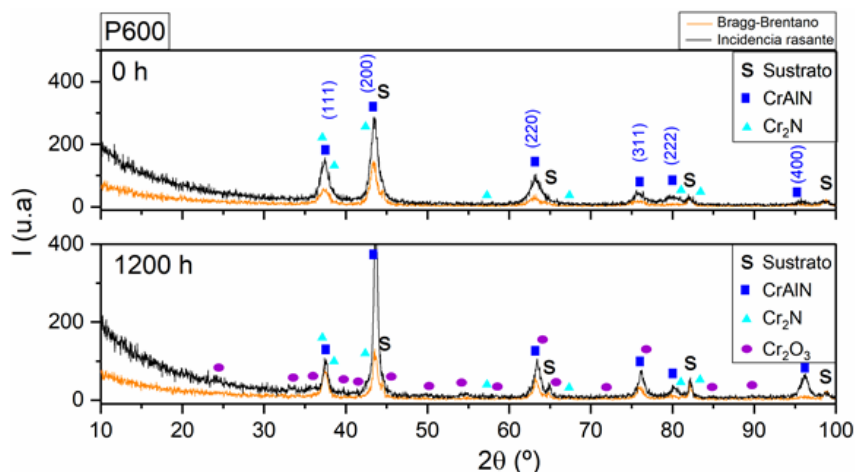


Figura 5.50. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos monocapa 8 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P600 y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Tras la deposición (0 h), las fases cristalinas presentes son las especies nitruradas comunes a todos los recubrimientos CrAlSiN estudiados en este trabajo: CrAlN y Cr₂N.

Tal y como sucedía para los recubrimientos depositados por técnicas de MS, la dirección de crecimiento preferencial (200) se mantuvo inicialmente y tras los ensayos de oxidación.

Tras las 1200 h de oxidación, también se encontraron máximos de difracción de baja intensidad asociados a la cromia, lo que se correlaciona con la capa superficial de óxido rico en cromo de 0.7 μm observadas en las micrografías de la sección transversal y su posterior análisis químico. Sin embargo, con las técnicas empleadas en este estudio se tienen evidencias de la presencia de las otras dos fases predichas por las simulaciones termodinámicas realizadas: andalucita (Al_2SiO_5) y el SiO_2 como un polimorfo β -cuarzo.

Se puede concluir, que este recubrimiento tiene mejor estabilidad térmica y química que el resto de recubrimientos monocapa de este bloque, al formarse únicamente una fina capa superficial de Cr_2O_3 de 0.7 μm , que es capaz de proteger al recubrimiento de la difusión de oxígeno hacia interior. Además, tras la oxidación se observan finas capas ricas en silicio y aluminio alternativamente, producto de la difusión iónica que ha ensanchado las capas originales depositadas para formar la monocapa, no visibles con esos espesores. Por tanto la presencia de las múltiples interfaces explicaría el buen comportamiento de este recubrimiento. Como ya se ha comentado este es el mecanismo de protección de las superredes, al interrumpir estas intercaras los granos columnares característicos de esta técnica de deposición que retardan la difusión de especies iónicas a través del recubrimiento. Al ofrecer una mejor protección frente a la oxidación y al presentar en superficie la menor densidad de defectos, hace que la ganancia de masa experimentada por este recubrimiento fuera superior a la de la mayoría de recubrimientos de este bloque, ya que las delaminaciones son mucho menos frecuentes. La Figura 5.51 muestra el mecanismo de protección observado en este recubrimiento durante el ensayo.

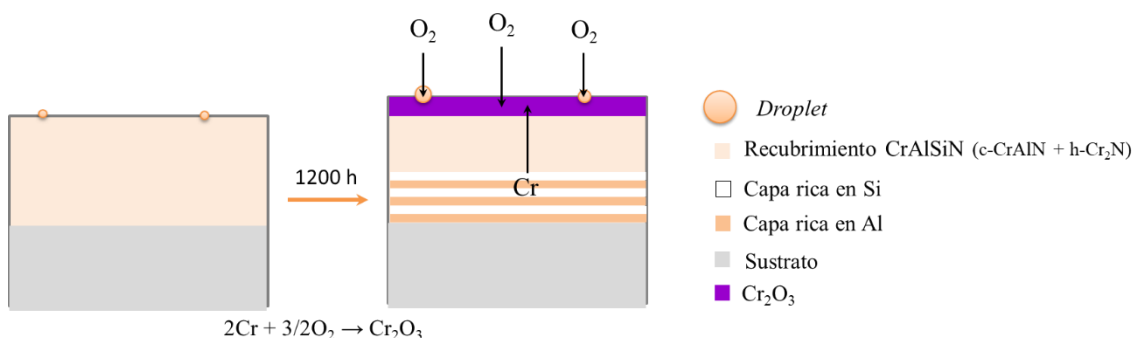


Figura 5.51. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos monocapa 8 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

5.1.2. Multicapas

Para la deposición de los dos recubrimientos base CrAlSiN en arquitectura multicapa se eligió nuevamente la técnica de CAE, por tener una mayor tasa de deposición, por su posibilidad de controlar de una forma más sencilla en espesor del recubrimiento insitu y finalmente, por ser la técnica más económica de las empleadas en este estudio [125, 116, 160]. El primero de los sistemas multicapa se compone por una bicapa de CrN/CrAlSiN. A diferencia de este, la multicapa 2 consiste en una bicapa de CrAlN/CrAlSiN (ver Figura 5.1). La Tabla 5.3 recoge las condiciones que se han variado en su deposición y la preparación superficial del sustrato.

Tabla 5.3. Relación de recubrimientos multicapa de Cr(Al)N/CrAlSiN y sus diferencias [273].

		Bicapa	PVD	Cátodos (W)						Preparación superficial
				C1	C2	C3	C4	C5	C6	
Multicapa	1	CrN CrAlSiN	CAE	Cr (5000)	Cr (6000)	Cr (5000)	AlSi12 (4500)	Cr (6000)	AlSi12 (4500)	P600 ($\phi=25.8\ \mu\text{m}$)
	2	CrAlN CrAlSiN		CrAl50 (4500)		AlSi12 (4500)				

Para analizar el efecto de la colocación de los cátodos y de la corriente aplicada, se ha determinado en primer lugar la composición de los recubrimientos mediante EPMA en la superficie de las muestras. La Tabla 5.4 recoge la composición elemental cuantitativa (en %at.), así como la relación Cr/Al, el espesor de la bicapa (Λ), el espesor total medio del recubrimiento depositado (e) determinados mediante medidas directas en las micrografías obtenidas por SEM (mostradas en las páginas 246 y 251 en los apartados correspondientes a la caracterización morfológica y estructural de cada una de las multicapas).

Tabla 5.4. Composición elemental cuantitativa (%at.) por EPMA de los recubrimientos multicapa Cr(Al)N/CrAlSiN, depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P600, junto a su espesor de bicapa (Λ) y de espesor total (e) y al rango del diámetro de sus defectos superficiales (ϕ_{def}), medidos por SEM-EDX tras la deposición.

		Bicapa	PVD	%at.						$\frac{\text{Cr}}{\text{Al}}$	Λ (nm)	e (μm)
				Cr	Al	Si	N	Fe	O			
Multicapa	1	CrN CrAlSiN	CAE	29.95	19.95	2.93	46.06	0.43	0.69	1.50	65	2.4
	2	CrAlN CrAlSiN		22.30	21.12	3.33	47.94	4.03	1.29	1.06	99	1.7

De las dos tablas anteriores, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- * La **multicapa 1** depositada con las condiciones descritas ha mostrado una relación Cr/Al ligeramente superior a la unidad, al haber empleado el doble de cátodos de cromo que en el caso de la multicapa 2. La concentración de silicio depositada ha sido de 2.93% at.
- * La **multicapa 2** se ha aplicado utilizando la misma técnica, pero variando la composición de dos de los cátodos del lado izquierdo de la cámara de deposición para obtener esta vez una bicapa de CrAlN/CrAlSiN. Se consiguieron de esta manera una relación Cr/Al de 1 y un contenido en silicio de 3.33% at.

Al haber mostrado una relación Cr/Al próxima a la unidad y una concentración de silicio entorno al 3% at., el estudio de estos dos recubrimientos permitirá explorar el papel del espesor de la bicapa en la arquitectura multicapa.

5.1.2.1. Simulaciones termodinámicas

A continuación, se exponen las simulaciones termodinámicas realizadas con el programa Thermo-Calc para cada multicapa. Para ello se emplearon las composiciones obtenidas por EPMA analizando la superficie de las probetas (Tabla 5.4), como medio oxidante una atmósfera de vapor de agua al 100% en exceso, con una temperatura de 650°C y una presión de 1 bar. Para que sean comparables con las otras simulaciones realizadas se ha tomado la misma base de cálculo 100:10. De igual manera, se optó por mostrar un rango de $\Delta T = \pm 100^\circ\text{C}$ para analizar la estabilidad termodinámica de las fases presentes a las condiciones de ensayo, que son las mostradas en la Figura 5.52 para cada multicapa.

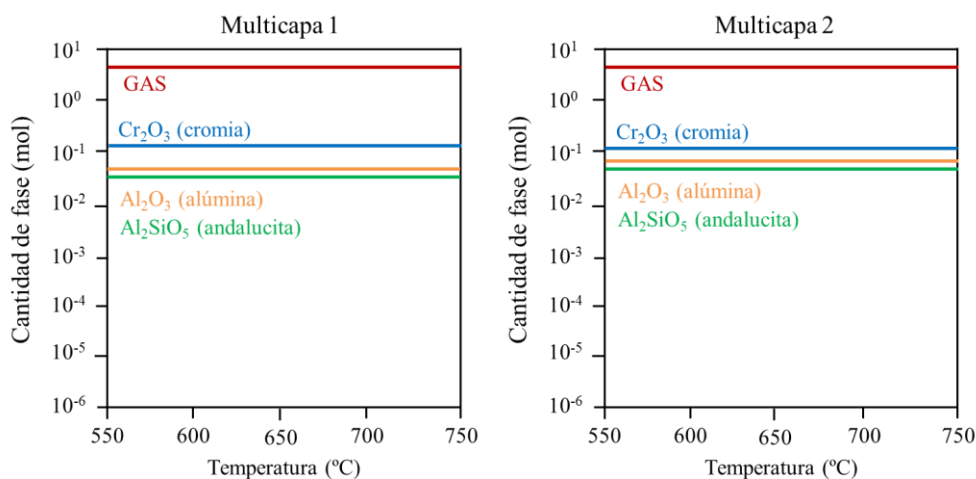


Figura 5.52. Fases termodinámicamente estables durante el proceso de oxidación en 100% vapor de agua a 550-750°C y 1 bar de los recubrimientos multicapa de CrAlSiN.

Al igual que sucedía para los recubrimientos con arquitectura en monocapa, las fases sólidas más estables termodinámicamente en el rango de temperatura mostrado son principalmente la cromia (Cr_2O_3), seguida de la alúmina (Al_2O_3) y, finalmente, la andalucita (Al_2SiO_5). La única diferencia entre ambas simulaciones es que en la multicapa 1 el contenido de cromia es ligeramente superior, dado que su composición elemental tiene más cromo (29.95%) que la multicapa 2 (22.30%).

Analizando las fases sólidas obtenidas para las multicapas y comparando con lo observado en los sistemas monocapa de CrAlSiN , se ha visto que dos de las hipótesis que fueron planteadas para las monocapas también se verifican en el caso de estos recubrimientos multicapa:

- * En ambas multicapas el Cr_2O_3 es la segunda fase predominante, dado que el contenido en cromo es superior al 21.74% at.
- * La formación de la Al_2O_3 tiene lugar en ambas multicapas porque la relación Cr/Al es cercana a la unidad y el contenido de silicio es inferior al 13.78% at.

En cuanto a las fases volátiles que componen la fase **GAS**, fueron exactamente las mismas y en la misma proporción que las halladas para los sistemas en arquitectura monocapa (comparar Figura 5.5 con la Figura 5.53), ya que las simulaciones termodinámicas no toman en consideración la configuración del recubrimiento inicial, sino que únicamente toman sus especies individualmente.

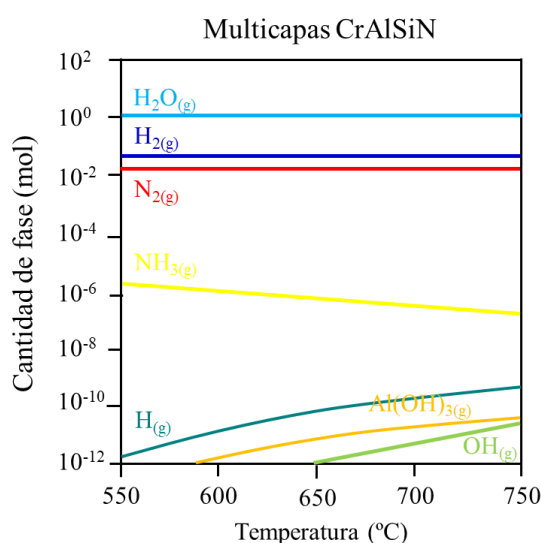


Figura 5.53. Fracción de los constituyentes de la fase GAS termodinámicamente estables durante el proceso de oxidación en 100% vapor de agua a 550-750°C y 1 bar de los recubrimientos multicapa de CrAlSiN.

5.1.2.2. Gravimetría e inspección visual

En la Figura 5.54 se representa la ganancia en masa por unidad de superficie evidenciada por las muestras de acero P92 sin recubrir y recubiertas por cada uno de los sistemas multicapa de CrAlSiN a lo largo del proceso de oxidación. Los datos representados se calcularon de la misma manera que los de las monocapas de CrAlSiN.

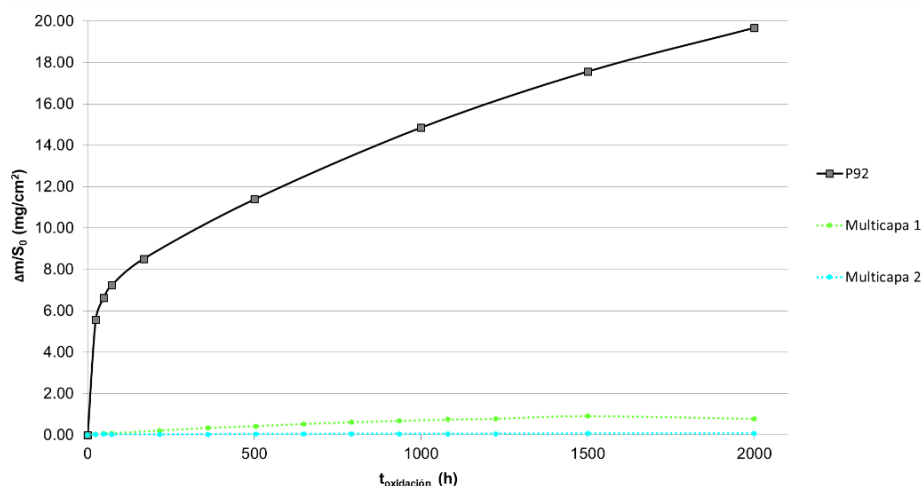


Figura 5.54. Curva gravimétrica del sustrato desnudo y recubierto por los recubrimientos multicapa de CrAlSiN en función del tiempo de oxidación a 650°C y 1 bar en atmósfera 100% vapor de agua.

De dicha curva se extrae que las muestras de P92 recubiertas mostraron una ganancia de masa varios órdenes de magnitud inferior, habiendo alcanzado una ganancia máxima <1 mg/cm² cuando el acero desnudo presentó un valor de 19.64 mg/cm². La cinética del sustrato, como ya se indicó, sigue una ley parabólica. En el caso de las probetas recubiertas, para poder evaluar adecuadamente su comportamiento, se hizo una ampliación de la Figura 5.55 ajustando el valor de la escala de ganancia a un máximo de 1 mg/cm².

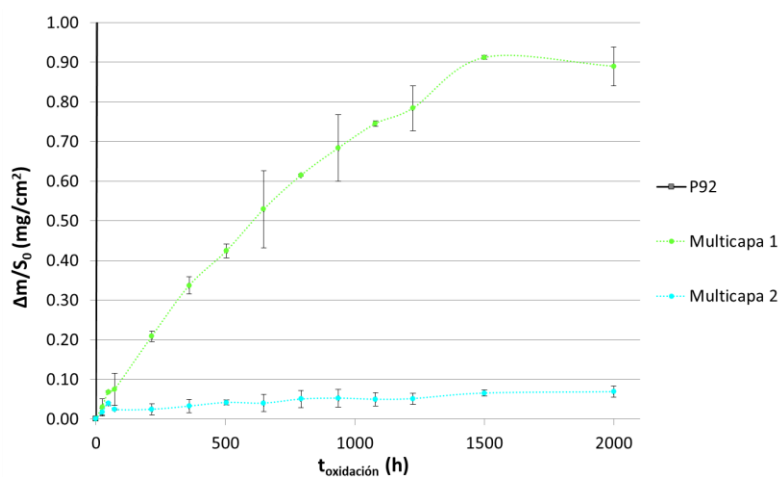


Figura 5.55. Curva gravimétrica del sustrato recubierto por las multicapas de CrAlSiN con ganancia <1 mg/cm² en función del tiempo de oxidación a 650°C y 1 bar en atmósfera 100% vapor de agua.

Las muestras de P92 recubiertas por la multicapa 1 han experimentado una mayor ganancia de masa que las multicapas 2, en un orden de magnitud superior (0.78 mg/cm^2 y 0.07 mg/cm^2 tras 2000 h, respectivamente). Además, las muestras recubiertas con la multicapa 1 registraron una importante pérdida de peso tras 1500 h de oxidación. Hasta ese momento, la multicapa 1 parecía adaptarse a una ley parabólica, indicativa de que el paso limitante de su interacción con la atmósfera era el proceso difusivo. Esa pérdida final lleva a pensar que ha tenido lugar una delaminación de una parte importante de las capas de óxido superficiales generadas, incluso de parte del recubrimiento, lo que podría llegar a comprometer el carácter protector que pudiera tener este.

Contrariamente, la cinética de oxidación de la multicapa 2 parece seguir una ley logarítmica, ya que la velocidad de crecimiento del óxido es bastante rápida al principio, pero un tiempo después se estabiliza debido presumiblemente al crecimiento de capas de óxido de poco espesor que se van desprendiendo. Al igual que sucedía con los sistemas monocapa, la multicapa 2 también presenta algunas oscilaciones en los valores de ganancia a lo largo del ensayo, que podrían estar asociados a las delaminaciones de esas finas capas de óxido superficial.

Para tratar de explicar la pérdida de masa registrada en la oxidación de las multicapas 1 y las oscilaciones observadas en las multicapa 2, se exponen en la Figura 5.56 y en la Figura 5.57 respectivamente las imágenes de la superficie de una misma probeta representativa de cada recubrimiento a diferentes tiempos de oxidación.

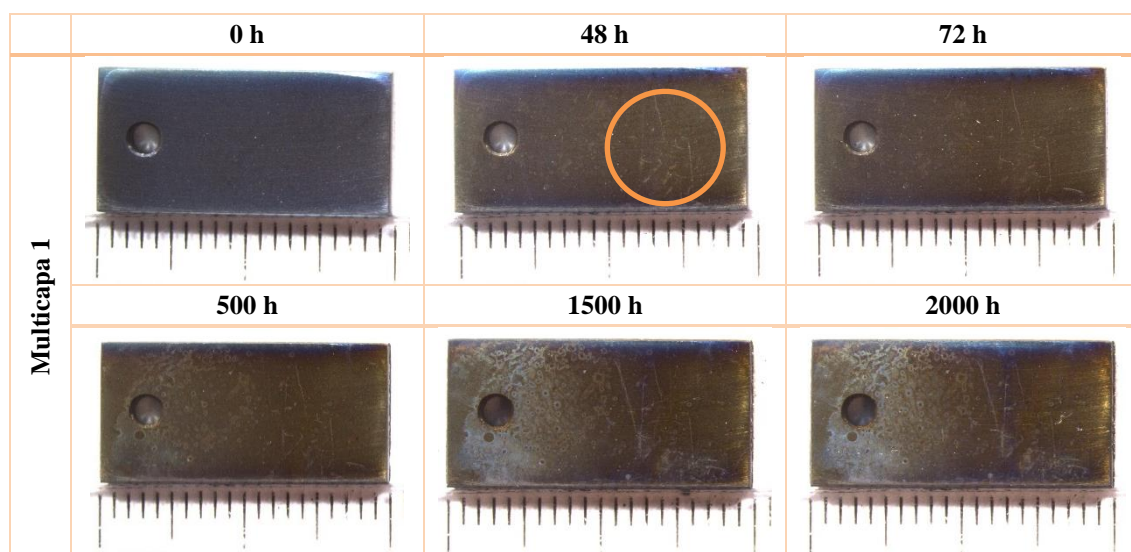


Figura 5.56. Evaluación visual con lupa estereoscópica de los recubrimientos multicapa 1 de CrAlSiN tras la deposición y tras diferentes horas de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C y 1 bar (escala en cm).

La multicapa 1 a 0 h muestran un color azulado uniforme en toda la superficie, que tras las primeras 48-72 h de oxidación tornó a colores pardos con ciertas marcas de coloración más clara. También se observa un ampollamiento del recubrimiento que termina en delaminación local del mismo tras 500 h de oxidación. Pasadas las 1500 h, el ampollamiento progresa, principalmente en áreas cercanas a los bordes de la muestra, y la superficie de la probeta muestra un cambio de color progresivo. Tras 2000 h el aspecto visual es muy semejante al de 1500 h, pese a que en ese período sí que se registró gravimétricamente una pérdida de peso abrupta.

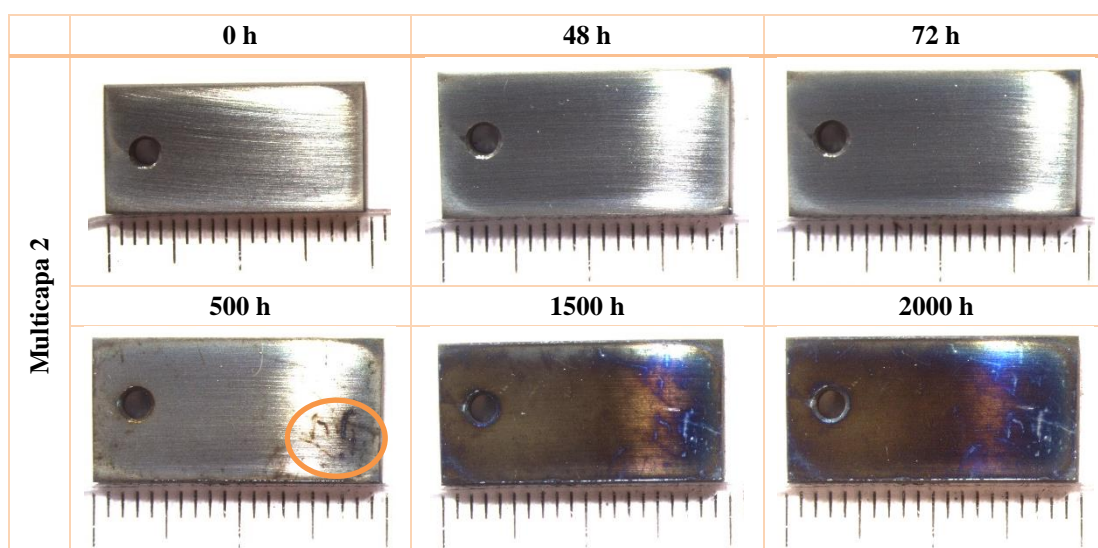


Figura 5.57. Evaluación visual con lupa estereoscópica de los recubrimientos multicapa 2 de CrAlSiN tras la deposición y tras diferentes horas de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C y 1 bar (escala en mm).

La multicapa 2 tras la deposición (0 h) presenta un brillo metálico con predominancia de tonalidades grises-azuladas. A pesar de haber registrado pérdidas de peso entre las 48 y las 72 h, a diferencia de la multicapa 1 no se han detectado cambios ni visuales ni gravimétricos que sugieran un delaminación del recubrimiento. Sin embargo, tras 500 h de oxidación, las probetas adquieren una coloración oscura en áreas muy localizadas. Pasadas las 1500 h toda la superficie de la probeta cambia su tonalidad a un color pardo que evoluciona a azul intenso a las 2000 h.

5.1.2.3. Caracterización morfológica y estructural

A continuación, se expondrán los diferentes resultados obtenidos por las técnicas SEM-EDX y XRD, con el fin de evaluar el comportamiento de las dos multicapas base CrAlSiN y comprender su mecanismo de degradación o protección asociado.

CrN/CrAlSiN

La Figura 5.58 muestra las micrografías de las superficies de los recubrimientos multicapa 1, que fueron depositados sobre probetas de acero P92 preparadas superficialmente hasta P600, tras la deposición y durante el ensayo de oxidación.

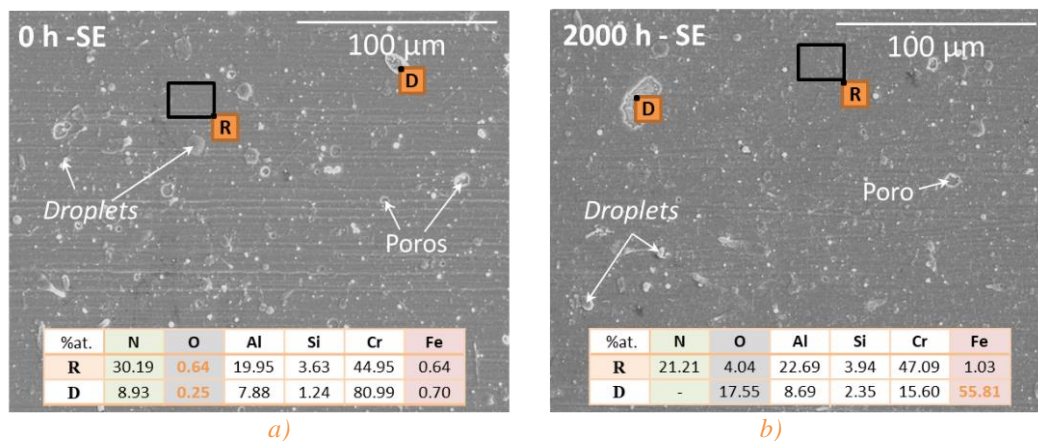


Figura 5.58 Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos multicapa 1 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías. R es el recubrimiento libre de defectos y D es un defecto superficial.

Al estar depositadas mediante CAE, la superficie de las probetas muestra muchos defectos en comparación con los últimos recubrimientos con arquitectura monocapa estudiados (por MS-MF). La morfología se asemeja a la observada en las monocapas 1 y 2, depositadas por la misma técnica. El diámetro de los *droplets* de pequeño tamaño se encuentra entre 2-4 μm , mientras que los de mayor tamaño en este caso sólo alcanzan los 8-10 μm , siendo estos valores muy inferiores a los encontrados en las monocapas 1 y 2.

Tras la deposición (Figura 5.58 a), se encontraron droplets con alto contenido metálico (D) comparado con la superficie de la multicapa sin defecto (R). Además, en ambos se constata la presencia de oxígeno, por lo que al igual que se vio en los recubrimientos monocapa es posible que también haya tenido lugar la formación espontánea de óxidos superficiales, debido a la gran afinidad por el oxígeno de los elementos que conforman el recubrimiento.

Por otro lado, llama la atención la detección de hierro en superficie, pero lo más probable es que sea debido al espesor tan fino del recubrimiento (2.4 μm), que permite que los electrones del haz de electrones del SEM penetren en el sólido hasta el sustrato y que este emita los rayos X procedentes de ese elemento.

Tras 2000 h de oxidación (Figura 5.58 b), la superficie del recubrimiento (R) muestra una mayor concentración de oxígeno que la hallada tras la deposición, indicando la presencia y/o el crecimiento de una capa de óxido superficial y que explicaría la ganancia en masa con tendencia parabólica observada en el estudio gravimétrico. Además, algunos de los *droplets* de mayor tamaño se han desprendido de la superficie, disminuyendo aparentemente el espesor del recubrimiento, lo que concordaría con las mayores concentraciones de hierro detectadas en el interior del poro que dejan (D).

La Figura 5.59 expone varias micrografías de la sección transversal de los recubrimientos de la multicapa 1 tras 0 h y 2000 h de oxidación en atmósfera de vapor de agua a 650°C y 1 bar de presión. Para poder discernir las multicapas fue necesario utilizar un FESEM por su superior poder de resolución respecto al del SEM empleado hasta el momento. Además, para su mejor evaluación se empleó el detector de electrones retrodispersados (BSE), que permite diferencias en una escala de grises las diferencias composicionales, siendo las más claras las procedentes o asociadas a la presencia de elementos de mayor peso atómico que las más oscuras.

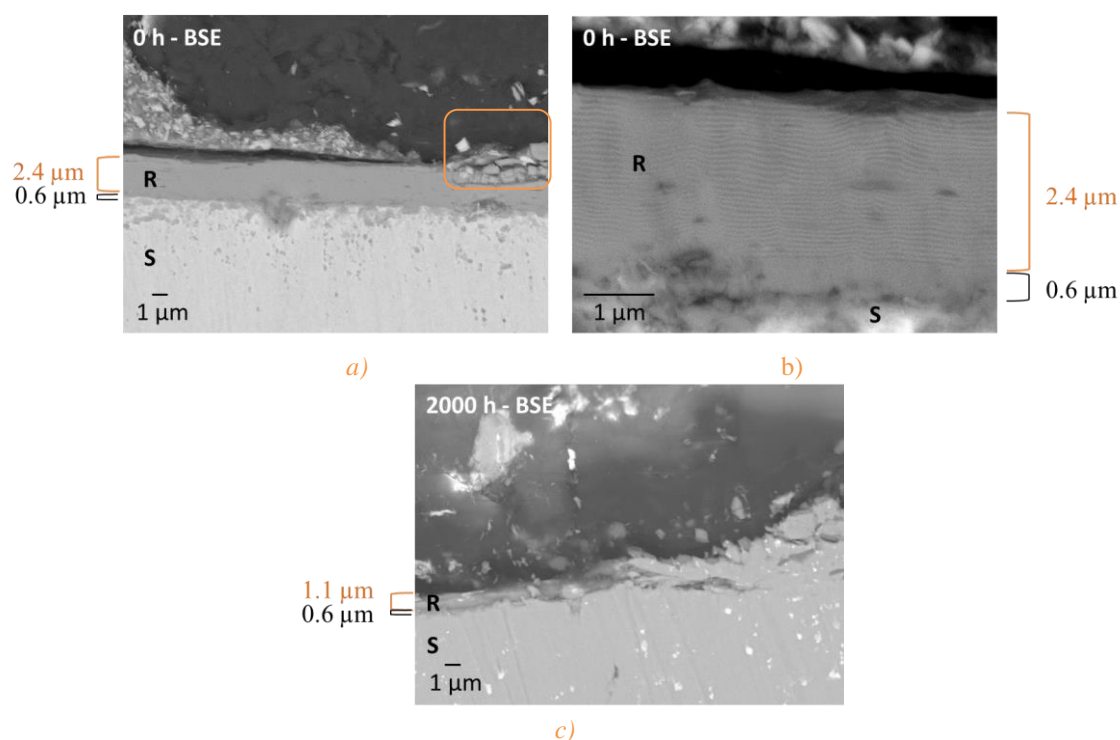


Figura 5.59. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos multicapa 1 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) y b) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; R es el recubrimiento y S el sustrato.

Las dos micrografías superiores corresponden a la probeta sin oxidar (0 h) a dos aumentos distintos ($\times 4000$ y $\times 20000$):

- * La Figura 5.59 a, realizada a menos aumentos ($\times 4000$), expone un recubrimiento homogéneo con un espesor total de $2.4\ \mu\text{m}$, que sigue o se amolda a la topografía del sustrato y está bien adherido al mismo. Sin embargo, también hay zonas donde el recubrimiento presenta algunos desperfectos, como los observados en la parte derecha o en la interfaz recubrimiento/sustrato. También se resuelve una capa superficial de $0.1\ \mu\text{m}$ de tonalidad más oscura, que sugiere la formación de un óxido superficial, por su menor peso atómico.
- * En la micrografía de la Figura 5.59 b, realizada a $\times 20000$ aumentos, las múltiples capas que componen el recubrimiento y la capa de anclaje en la intercara con el sustrato se distinguen claramente. Dado que el espesor de la bicapa fue $65\ \text{nm}$, no se pudo analizar la composición de cada capa por EDX, pero gracias al detector de BSE empleado se puede afirmar que la capa más clara corresponde al CrN y la más oscura al CrAlSiN. Esta afirmación se basa, en que el cromo, componente único de la capa CrN, es el elemento con mayor peso atómico del recubrimiento, y que teniendo en cuenta la proporción de cada uno de los elementos que componen la capa CrAlSiN, hace que su peso sea inferior y que por tanto se vea más oscuro.

En la micrografía tras 2000 h de exposición al medio de oxidación (Figura 5.59 c), se puede ver que el recubrimiento ha fallado. Se han generado delaminaciones parciales, pese a que visualmente no se apreciara, pero sí explicaría la pérdida de masa registrada en el seguimiento gravimétrico entre las 1500 h y las 2000 h, así como la afección encontrada visualmente en las probetas. El máximo espesor encontrado tras 2000 h de oxidación fue de $1.1\ \mu\text{m}$, menos de la mitad del inicial depositado.

A continuación, en la Figura 5.60 se detallan los análisis realizados por XRD, para poder conocer las fases cristalinas presentes y si estas son coincidentes con lo esperado termodinámicamente, o si bien el factor limitante en su formación es de carácter cinético.

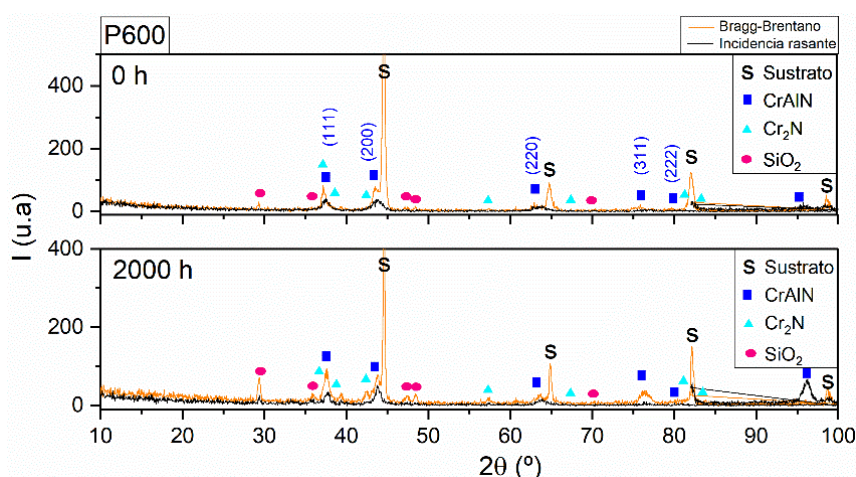
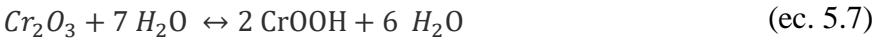


Figura 5.60. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos multicapa 1 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P600 y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Los análisis de los espectros de difracción han mostrado que independientemente del tiempo de oxidación, las fases cristalinas presentes en la multicapa 1 son las mismas: sustrato, CrAlN, Cr₂N y SiO₂, en su polimorfo β-cuarzo.

Pero tras 2000 h de oxidación los máximos de difracción asociados al Cr₂N han incrementado su intensidad, por lo que sugiere que el CrAlN ha sufrido una transformación y parte de esa estructura se ha transformado en Cr₂N, incrementando así su proporción en el recubrimiento. Este hecho, al llevar asociada una expansión volumétrica de la celda unidad cúbica fcc tipo B1-NaCl del c-Cr(Al)N a hexagonal hcp tipo B4-wurzita del h- Cr₂N [250] puede haber ocasionado el agrietamiento puntual del recubrimiento y su posterior delaminación. Igualmente, los máximos de difracción del SiO₂ también registraron mayores intensidades, y por tanto estos difractogramas sugieren que el silicio ha seguido oxidándose por la difusión del oxígeno hacia el interior del recubrimiento.

Por otro lado, no se han encontrado máximos de difracción asociados a la cromia, cuya formación tras la exposición al medio sí estaba favorecida termodinámicamente, como las simulaciones predijeron. Quizá sí que se ha formado dicho óxido que rápidamente se ha hidratado, conformando un oxihidróxidos de cromo con estructura amorfa como el CrOOH (ec. 5.7) [362], por lo que no se ha podido detectar por XRD, o bien no se ha formado por la cantidad insuficiente de cromo en superficie o porque la generación de otros óxidos superficiales ha evitado su formación.



Tampoco se han hallado picos relativos a especie de hierro, teniendo en cuenta las delaminaciones parciales observadas al SEM, lo que lleva a pensar que se han tenido que formar óxido.

Analizando, todos los resultados obtenidos, se puede afirmar que el recubrimiento multicapa 1 CrN/CrAlSiN no ha reportado buenos resultados tras 2000 h de oxidación. Se ha delaminado localizadamente dejando al sustrato expuesto al vapor de agua y así se recoge en el esquema de la Figura 5.60.

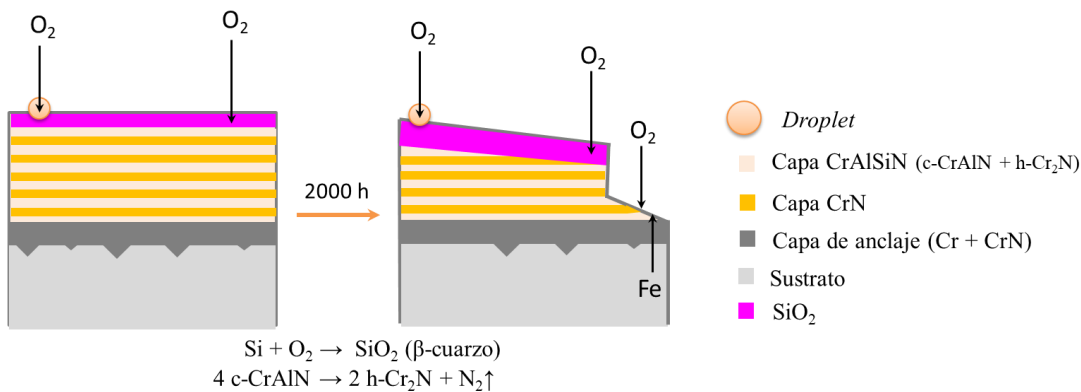


Figura 5.61. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos multicapa 1 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

CrAlN/CrAlSiN

En la Figura 5.62 se exponen las micrografías SEM de las superficies de las muestras recubiertas por el sistema multicapa 2 (CrAlN/CrAlSiN).

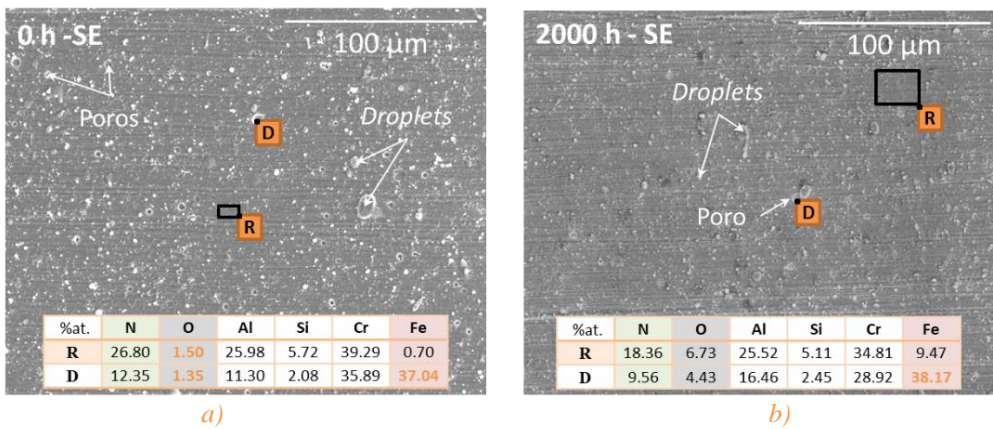


Figura 5.62 Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos multicapa 2 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías. R es el recubrimiento libre de defectos y D es un defecto superficial.

Tras la deposición (Figura 5.62 a) se observa un mayor número de defectos que los encontrados en la multicapa 1, aun siendo la misma técnica de deposición. Esto puede ser debido a la inclusión del cátodo de CrAl50, dado que el aluminio es uno de los elementos que mayor tasa de este tipo de defectos deja debido a su bajo punto de fusión. El diámetro de los *droplets* sin embargo es algo inferior a los del recubrimiento anterior, estando los de pequeño tamaño entre 1 y 2 μm y los de gran tamaño llegando a alcanzar 7 μm . La mayoría de ellos exhiben la misma composición química que la superficie (R), pero aquellos con una coloración blanca poseen elevadas proporciones de aluminio y silicio.

En los poros (D) que deja el desprendimiento de estos macrodefectos se miden altas concentraciones de hierro (37.04%at.), posiblemente por dicho desprendimiento reduce drásticamente el poco espesor del recubrimiento. Como sucedía también para la multicapa 1 y otras monocapas CrAlSiN, el EDX detecta oxígeno en superficie, por lo que las especies del recubrimiento se han podido oxidar formando una fina película de óxido.

Tras el ensayo de oxidación (2000 h; Figura 5.62 b), los EDX registraron mayores cantidades de oxígeno en superficie, por lo que los óxidos presentes al inicio del ensayo se han podido seguir oxidando u otros nuevos se han formado. Los poros que dejan los *droplets* al caerse muestran menores concentraciones de oxígeno, pero mayores de hierro, por la misma razón que la indicada tras 0 h o porque el hierro ha podido difundir desde el sustrato, pero no se han encontrado nódulos ricos en hierro.

Seguidamente, la Figura 5.63 recoge las micrografías realizadas en el FESEM de la sección transversal de las muestras recubiertas por la multicapa 2 tras la deposición y tras su exposición a la atmósfera de vapor a 650°C.

Las dos micrografías de la Figura 5.63 a-b pertenecen a las muestras tras el proceso de deposición (0 h), realizadas a diferentes aumentos para poder analizar la continuidad del recubrimiento y por otro lado las capas de espesor nanométrico.

- * Primeramente, la Figura 5.63 a se corresponde a la micrografía realizada a $\times 4000$ aumentos, donde se puede ver que el recubrimiento no mantiene el mismo espesor a lo largo de toda la superficie, por lo que el espesor total medio registrado fue de 1.7 μm .
- * Para observar el espesor de la bicapa, se realizó otra micrografía a $\times 20000$ aumentos (Figura 5.63 b). El espesor fue de 99 nm, mayor que el registrado

por la multicapa 1 (65 nm). A pesar de haber aumentado el haz del FESEM para tratar de discernir entre la composición de una capa y otra, tampoco fue posible, por lo que se procedió a utilizar el detector de electrones retrodispersados (BSE). De esta manera se concluyó que las capas más claras corresponden al CrAlN y las más oscuras al CrAlSiN, al considerar la proporción y el peso atómico de cada elemento.

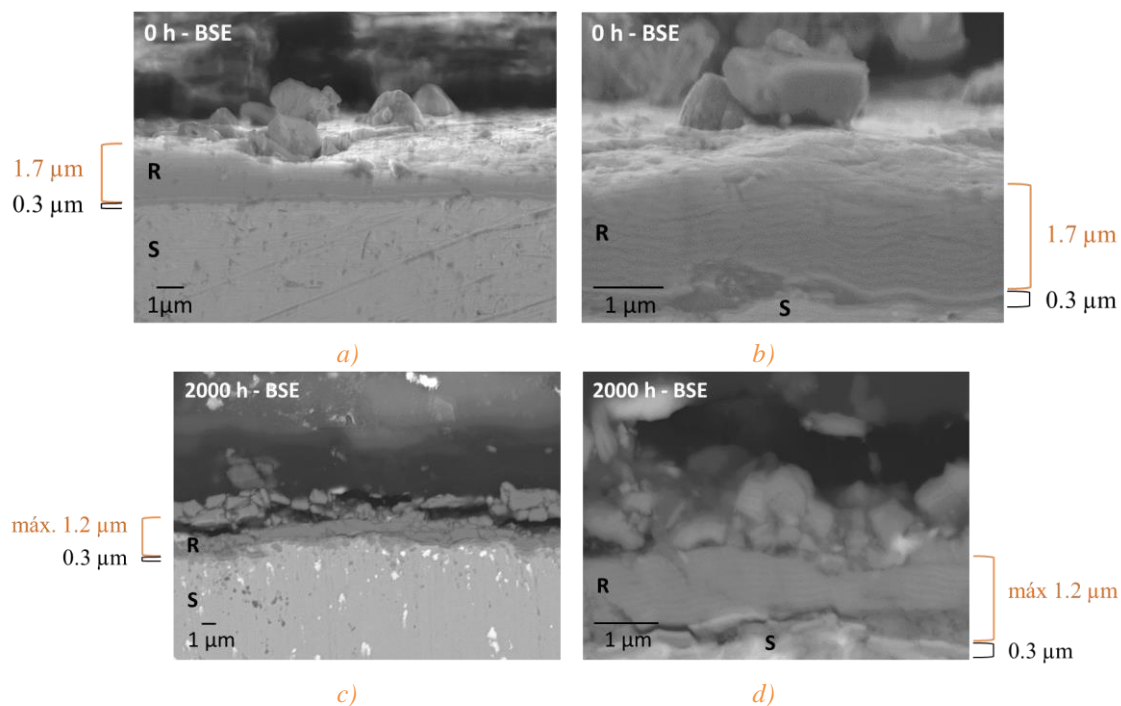


Figura 5.63. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos multicapa 2 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) y b) 0 y c) y d) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; R es el recubrimiento y S el sustrato.

Las micrografías de la Figura 5.63 c-d muestran la sección transversal de la probeta al finalizar el ensayo de oxidación (2000 h) a los mismos aumentos que las analizadas tras la deposición, para favorecer la comparación. En la micrografía de la Figura 5.63 c, se ve un recubrimiento con graves daños superficiales, que se han sido agravados en el proceso de embutición en caliente de la probeta en resina durante su preparación metalográfica, dado que cuando la resina se enfría se retrae llevándose consigo parte de las capas más superficiales.

A pesar de ello no se han encontrado zonas del sustrato que hayan sido expuestas a la atmósfera de vapor a causa de la delaminación completa del recubrimiento. En cambio, sí se han observado grietas que corren paralelas a la interfaz sustrato/recubrimiento afectando a la capa de anclaje, como se puede ver más en detalle en la micrografía de la

Figura 5.63 d. En esa imagen de la derecha, se aprecia que la estructura multicapa se mantiene a lo largo de las 2000 h de oxidación.

La Figura 5.64 muestra los análisis realizados por XRD sobre las probetas recubiertas con la multicapa 2 tras la deposición y tras 2000 h de oxidación, para poder elucidar las fases cristalinas que se han formado y evaluar su estabilidad térmica.

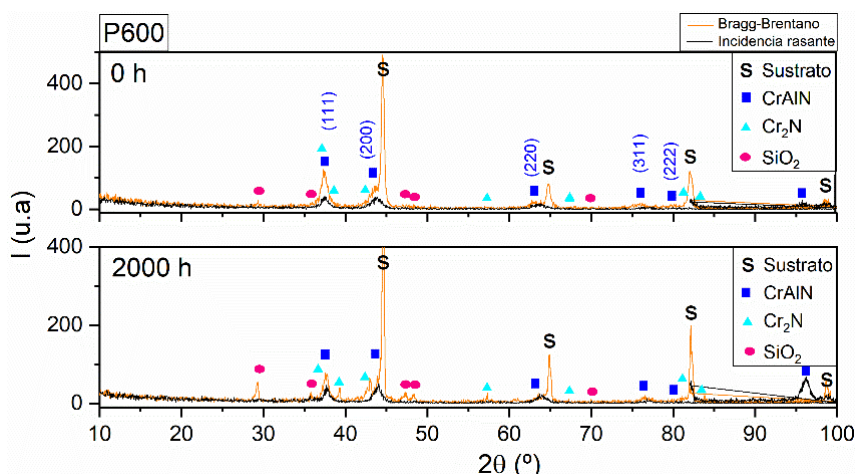


Figura 5.64. Difractogramas en geometrías Bragg-Brentano e incidencia rasante de los recubrimientos multicapa 2 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P600 y en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Los difractogramas muestran exactamente lo mismo que los obtenidos para la multicapa 1. Independientemente del tiempo de oxidación, las muestras han mostrado la formación de las siguientes fases cristalinas: sustrato, CrAlN, Cr₂N y SiO₂ (β-cuarzo).

Igualmente, tras las 2000 h de oxidación, los picos asociados al Cr₂N han incrementado su intensidad, por lo que cabe pensar que el CrAlN se está degradando a Cr₂N. Como se explicó para el recubrimiento anterior, esta transformación causa tensiones internas que pueden favorecer el agrietamiento y la delaminación de parte de las capas de óxido superficiales e incluso de parte del recubrimiento. A su vez, los picos del SiO₂ también exhibieron mayores intensidades, por lo que esa fase ha seguido creciendo.

Tampoco se hallaron máximos referentes a óxidos de cromo o de hierro, por lo que su formación o no es cristalina o es en baja proporción como para ser detectado por el difractómetro.

La Figura 5.65 muestra el mecanismo del recubrimiento multicapa 2 antes y después del ensayo de oxidación.

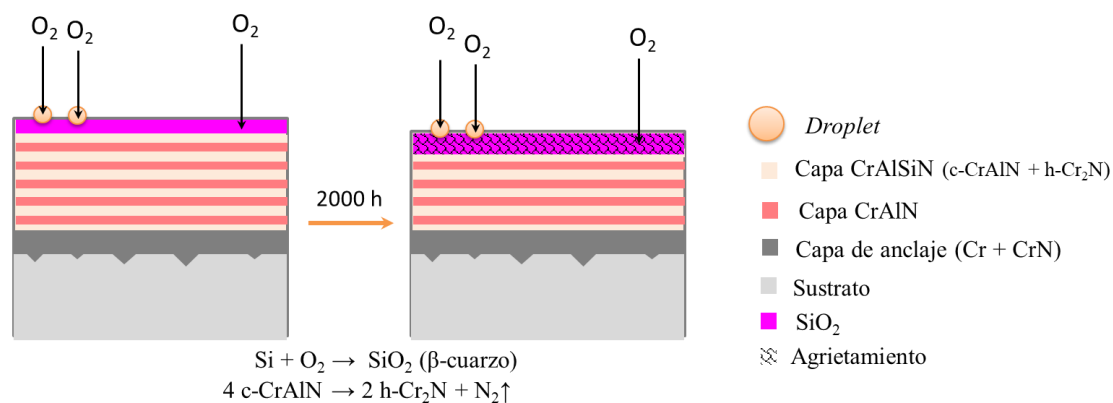


Figura 5.65. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos multicapa 2 de CrAlSiN depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Comparando el comportamiento de los recubrimientos base CrAlSiN en configuración multicapa, se puede decir que los mecanismos seguidos por ambos son muy semejantes. Las especies cristalinas detectadas antes y después de la oxidación son exactamente las mismas. La exposición al medio de vapor ha causado en ambos la transformación del c-CrAlN a h-Cr₂N y el crecimiento del SiO₂. No obstante, la morfología de la sección transversal de cada uno de ellos, deja claro que la monocapa 2 confiere de una mayor protección frente a la oxidación al sustrato. Posiblemente, al ser bicapas de composición más semejante, han mostrado menor grado de choque térmico y por ello más mostrado una mayor resistencia.

5.2. Recubrimientos de CrAl(Y, Zr)N

Los recubrimientos anteriormente expuestos incorporaban silicio como tercer elemento, cuyo radio atómico (r.a. Si=1.11 Å) es algo inferior a los otros elementos formadores del nitruro (r.a. Cr=1.19 Å y r.a. Al=1.18 Å), para evaluar el efecto de la incorporación de elementos con mayor radio atómico, como es el caso del circonio (r.a. Zr=1.45 Å) y del itrio (r.a. Y=1.62 Å) [221].

En el capítulo 2 se recogieron varios estudios realizados en otras atmósferas a elevada temperatura que evidenciaron que estos átomos sustitucionales de gran tamaño podían retardar los fenómenos difusionales y, por tanto, mejorar la estabilidad térmica y la resistencia a la oxidación [271, 363, 269, 364]. No obstante, en el único estudio publicado a día de hoy sobre la oxidación a altas temperaturas de recubrimientos de CrAlYN expuestos a atmósfera de vapor de agua no es concluyente, debido a que la microestructura que presentaron los recubrimientos del estudio mostró numerosos

caminos fáciles para la difusión de las especies iónicas, lo que enmascaró el efecto de otros factores importantes [273].

Por tanto para añadir conocimiento sobre el papel de este tipo de elementos en la composición de esta familia de recubrimientos oxidados en estas condiciones de trabajo se han depositado seis recubrimientos CrAl(Y,Zr)N diferentes sobre probetas de acero P92 con una preparación superficial de P600, mediante diferentes técnicas de deposición y con variaciones en el proceso que son recogidas en la Tabla 5.5. Donde la nomenclatura empleada ha sido el tipo de fuente empleada en la deposición por pulverización catódica asistida por magnetrón (MS): DC=corriente continua, MFA= pulsos de media frecuencia variante A y MFB= pulsos de media frecuencia variante B.

Tabla 5.5. Relación de recubrimientos monocapa de CrAl(Y,Zr) y sus diferencias [273].

	PVD	Cátodos (W)				Preparación superficial
		C1	C2	C3	C4	
CrAlYN-DC ref. [273]	MS-DC	Cr (3000)	Y (1500)	Al (3000)	Cr (3000)	P600 ($\phi=25.8\ \mu\text{m}$)
CrAlYN-DC		AlCr20 (3000)	Y (3000)	Al (3000)	Al (3000)	
CrAlN-MFA	MS-MF	Al (3000)	Cr (3000)	Cr (3000)	Al (3000)	
CrAlYN-MFA					Y (3000)	
CrAlZrN-MFA					Zr (3000)	
CrAlZrN-MFB		AlCr20 (6000)	Zr (3000)	AlCr20 (6000)	Al (3000)	

Por un lado, el primero de los recubrimientos (CrAlYN-DC) se depositó mediante la misma variante de PVD empleada en el artículo (MS-DC) y con la misma composición de Y, para tratar de elucidar si el papel del itrio también es beneficioso cuando es expuesto a atmósferas de vapor a elevada temperatura en vez de en aire.

Por otro lado, se pretendió depositar recubrimientos de CrAl(Y,Zr)N por la técnica MS que emplea pulsos de corriente alterna de media frecuencia (MS-MF) con el fin de reducir los posibles defectos superficiales y obtener recubrimientos de una calidad superior [365], que no enmascaren en la medida de lo posible el efecto de los elementos sustitucionales. La Figura 5.66 muestra un esquema de las diferentes monocapas en función del elemento dopante.

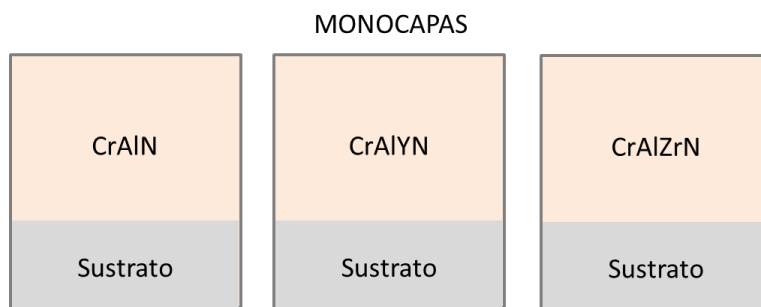


Figura 5.66. Esquema de los diferentes recubrimientos monocapa de CrAl(Y,Zr)N bajo estudio.

Las condiciones de oxidación en vapor de agua llevadas a cabo en esta Tesis son las mismas que las presentadas en el estudio publicado. La Tabla 5.6 recoge la composición elemental cuantitativa por EPMA de los recubrimientos CrAl(Y,Zr)N bajo estudio en este trabajo, así como la composición del recubrimiento dopado con itrio empleado en el artículo como referencia.

Tabla 5.6. Composición elemental cuantitativa por EPMA de los recubrimientos monocapa de CrAl(Y,Zr)N y del recubrimiento monocapa de CrAlYN publicado [273], junto al valor medio de espesor del recubrimiento (e) y del diámetro de los defectos superficiales (ϕ_{def}) medidos por SEM-EDX, tras el proceso de deposición.

	PVD	%at.				$\frac{\text{Cr}}{\text{Al}}$	e (μm)	ϕ_{def} (μm)
		Cr	Al	Y o Zr	N			
CrAlYN ref. [273]	MS-DC	38.6	5.1	1.7	54.6	7.6	14.3	2-10
CrAlYN-DC		21.5	16.6	1.7	60.2	1.3	2.76	2-5
CrAlN-MFA	MS-MF	34.6	4.9	-	60.5	7.1	5.13	2-10
CrAlYN-MFA		35.5	2.7	1.4	60.4	13.1	4.39	2-6
CrAlZrN-MFA		35.2	2.8	3.0	58.9	12.6	4.63	2-6
CrAlZrN-MFB		18.3	17.3	5.3	59.0	1.1	1.82	-

De dicha tabla se puede concluir primero, que se han logrado los objetivos marcados, al obtener primeramente un recubrimiento de CrAlYN-DC con el mismo porcentaje de itrio que el recubrimiento de referencia.

Segundo, que todos los recubrimientos de CrAl(Y,Zr)N-MFA tras la deposición por MS-MF presentaron elevadas concentraciones de cromo ($\approx 35\%$ at.) y de nitrógeno ($\approx 60\%$ at.), siendo comparables entre sí. Sin embargo, en ellos la cantidad de aluminio se vio reducida debida a la incorporación de los elementos dopantes, y es por ello que el recubrimiento ternario de CrAlN-MFA posee el doble de aluminio.

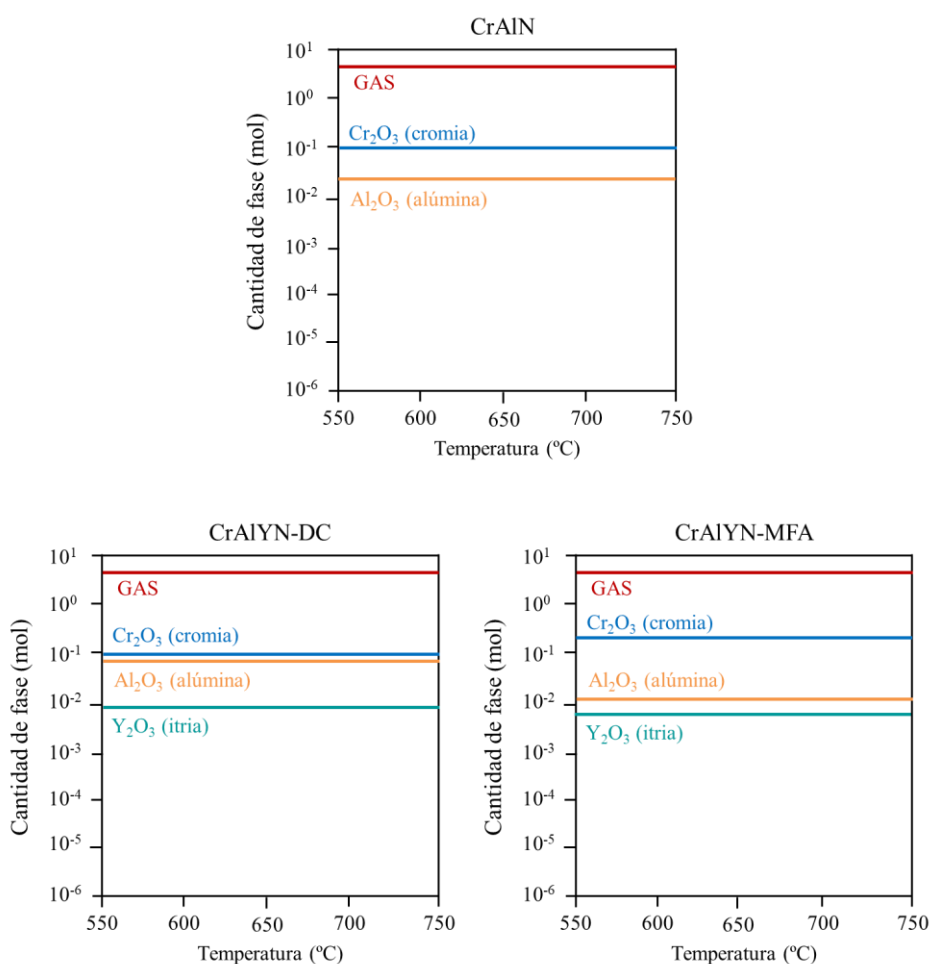
Finalmente, también se logró depositar un recubrimiento dopado con circonio, pero con una composición algo superior (5.3%at.) respecto a la mostrada por el CrAlZrN-MFA

(3.0%at.). A su vez la relación de Cr/Al de estos dos últimos también fue diferente, de 12.6 y de 1, respectivamente.

5.2.1. Simulaciones termodinámicas

En el software Thermo-Calc se introdujeron como datos iniciales las composiciones de los recubrimientos obtenidas por EPMA (Tabla 5.6) y las condiciones del ensayo (100% H_2O_g a 650°C y 1 bar) para predecir las fases sólidas y volátiles que se pudieran generar al ser termodinámicamente estables, con la misma base de cálculo 100:10.

En la Figura 5.67 se muestran las gráficas obtenidas para cada recubrimiento en función de la cantidad de fases que son más estables en el rango de temperatura de 550 - 750°C y en atmósfera de vapor dadas.



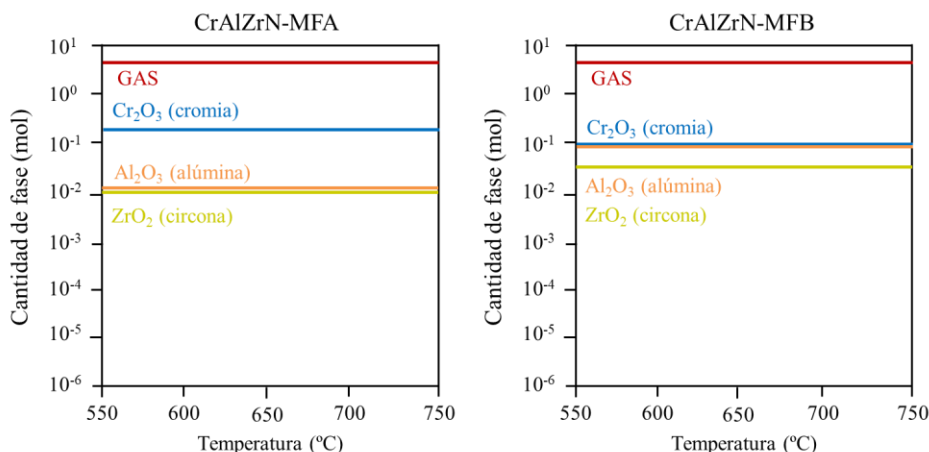


Figura 5.67. Fases termodinámicamente estables durante el proceso de oxidación en 100% vapor de agua a 550-750°C y 1 bar de los recubrimientos monocapa de CrAl(Y,Zr)N.

En todos ellos tiene lugar la formación de los óxidos correspondientes de los elementos metálicos constituyentes en el recubrimiento. La fase mayoritaria es la fase **GAS**, seguida del **Cr₂O₃** en todos los casos, a pesar de que la formación de **Al₂O₃** termodinámicamente esté más favorecida tanto en condiciones normales ($\Delta G_{Al_2O_3}^0 = -378 \text{ kcal/mol}$ y $\Delta G_{Cr_2O_3}^0 = -253 \text{ kcal/mol}$) [366] como a altas temperaturas ($\Delta G_{Al_2O_3}^{1000^\circ\text{C}} = -202 \text{ kcal/mol}$ y $\Delta G_{Cr_2O_3}^{1000^\circ\text{C}} = -162 \text{ kcal/mol}$) [367].

En el caso de los recubrimientos con elementos dopantes, sus óxidos asociados (**Y₂O₃** o **ZrO₂**) aparecen aproximadamente en el mismo o inferior rango de cantidad que la fase **Al₂O₃** en los recubrimientos depositados por MFA. Sin embargo, en los DC o MFB sus óxidos aparecen en cantidades inferiores al **Al₂O₃**. Dichos resultados parecen indicar que todos los recubrimientos podrían ser buenos candidatos como recubrimientos protectores al desarrollar capas estables de **Cr₂O₃**, cuyo carácter protector es ampliamente conocido, por ejemplo, en los aceros denominados inoxidable. Sin embargo, no se puede predecir la cinética de su formación, que puede ser un factor limitante.

Todos los recubrimientos mostraron exactamente la misma composición de la fase **GAS**, que era representada en color granate en las gráficas de la Figura 5.67, por lo que se representó en una única gráfica recogida en la Figura 5.68. Esto se debe a que las variaciones composicionales entre unos y otros es despreciable, y dado que las fases volátiles procedentes de los elementos dopantes no son termodinámicamente estables en la atmósfera y rango de temperatura estudiados.

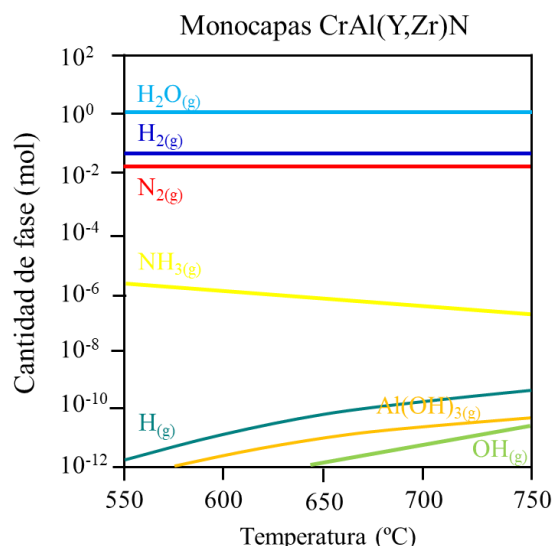


Figura 5.68. Fracción de los constituyentes de la fase GAS termodinámicamente estables durante el proceso de oxidación en 100% vapor de agua a 550-750°C y 1 bar de los recubrimientos monocapa de CrAl(Y,Zr)N.

A 650°C, hasta valores en el rango de ppm se encuentra primeramente el vapor de agua ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$), de la atmósfera de oxidación, seguido del hidrógeno molecular ($\text{H}_{2(\text{g})}$) y de compuestos de nitrógeno procedentes del nitruro y del gas inerte empleado en los ensayos ($\text{N}_{2(\text{g})}$ y $\text{NH}_{3(\text{g})}$). De igual manera que sucedía en el primer bloque, en el rango de las ppb también aparece una de las fases volátiles procedentes de los elementos metálicos del recubrimiento, el $\text{Al}(\text{OH})_3$. Este compuesto volátil podría ser el responsable de la degradación de los recubrimientos que se observa experimentalmente, pero desde el punto de vista termodinámico su contribución a la fase GAS es prácticamente insignificante.

5.2.2. Gravimetría e inspección visual

En la Figura 5.69 se puede observar la curva gravimétrica que recoge la cinética de oxidación de los diferentes recubrimientos en comparación con la del sustrato base desnudo. En este caso la duración total de los ensayos ha sido de 1200 h y se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento común a todos y cada uno de los sistemas de recubrimientos bajo estudio.

Analizando la Figura 5.69, claramente puede afirmarse que los recubrimientos de CrAlZrN depositados por MS-MF, con una relación Cr/Al de 1 y un 5.3% at. de circonio (curva roja), no han resultado ser protectores frente a la oxidación en el medio evaluado, ya que su curva gravimétrica muestra una ganancia de 18.05 mg/cm^2 tras 1200 h, valor incluso superior a la evidenciada por el sustrato desnudo (curva negra) a ese mismo tiempo.

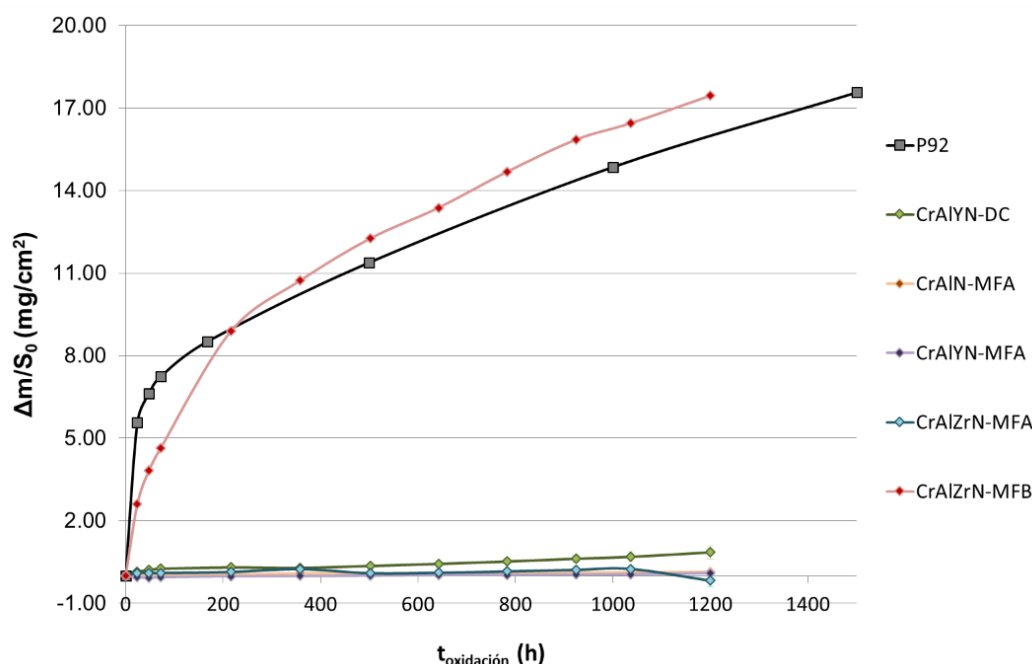


Figura 5.69. Curva gravimétrica del sustrato desnudo y recubierto por los recubrimientos monocapa de CrAl(Y,Zr)N en función del tiempo de oxidación a 650°C y 1 bar en atmósfera 100% vapor de agua.

A diferencia del sustrato sin recubrir, que sigue una cinética parabólica, los recubrimientos CrAlZrN-MFB siguen una conducta paralineal, adaptándose a una curva lineal hasta las 216 h de oxidación (9.25 mg/cm²) y más tarde una curva parabólica. Debido a este cambio de tendencia se decidió sacar del horno una de las muestras para su caracterización. La Figura 5.70 muestra la evolución del aspecto de su superficie tras diferentes horas de oxidación.

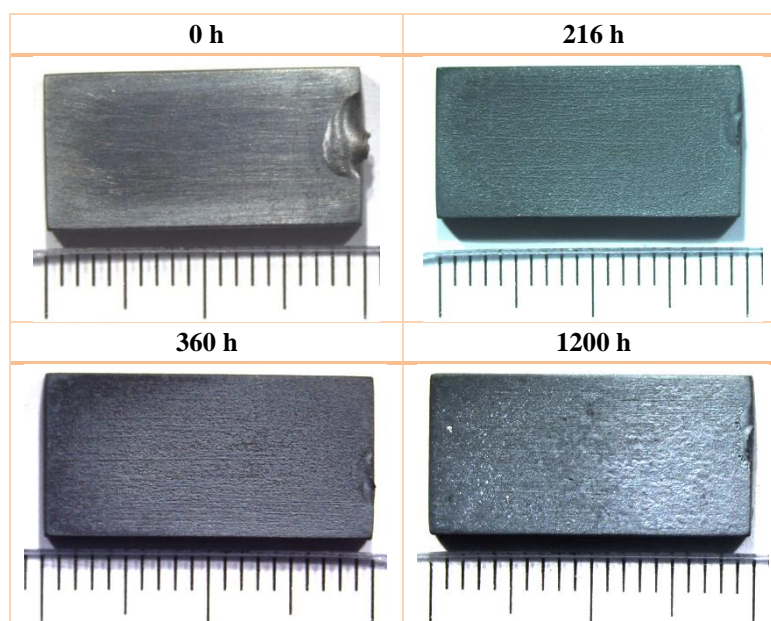


Figura 5.70. Evaluación visual con lupa estereoscópica de los recubrimientos monocapa de CrAlZrN-MFB tras la deposición y tras diferentes horas de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C y 1 bar (escala en cm).

Inicialmente (0 h), la superficie de la probeta bajo la lupa estereoscópica aparece sin mucha rugosidad y de aspecto metálico, donde la dirección y las marcas de la preparación superficial son evidentes. Sin embargo, en el punto de la curva gravimétrica donde la cinética de oxidación deja de seguir una ley lineal (216 h), su superficie tiene una textura rugosa y ha perdido el brillo metálico. Tras 360 h (siguiente parada del horno), la probeta mantiene la textura rugosa, pero además se pueden observar zonas con pequeñas delaminaciones como las indicadas en el círculo naranja señalado en la Figura 5.70. Al finalizar el ensayo de oxidación (1200 h), el aspecto de la probeta es bastante distinto, ya que ha adquirido una tonalidad más blanquecina y no presenta las cavidades anteriormente mencionadas. Teniendo en cuenta, que el recubrimiento inicialmente no presenta grandes defectos que hayan podido explicar su mal comportamiento atendiendo los registros gravimétricos, es importante poner atención al próximo apartado donde se caracterizarán las probetas oxidadas mediante SEM, EDX y XRD.

Volviendo a los resultados gravimétricos, el resto de muestras recubiertas han mostrado valores de ganancia inferiores a 1.02 mg/cm^2 , por lo que en la Figura 5.71 se pueden ver más en detalle al limitar la escala de ganancia a dicho valor.

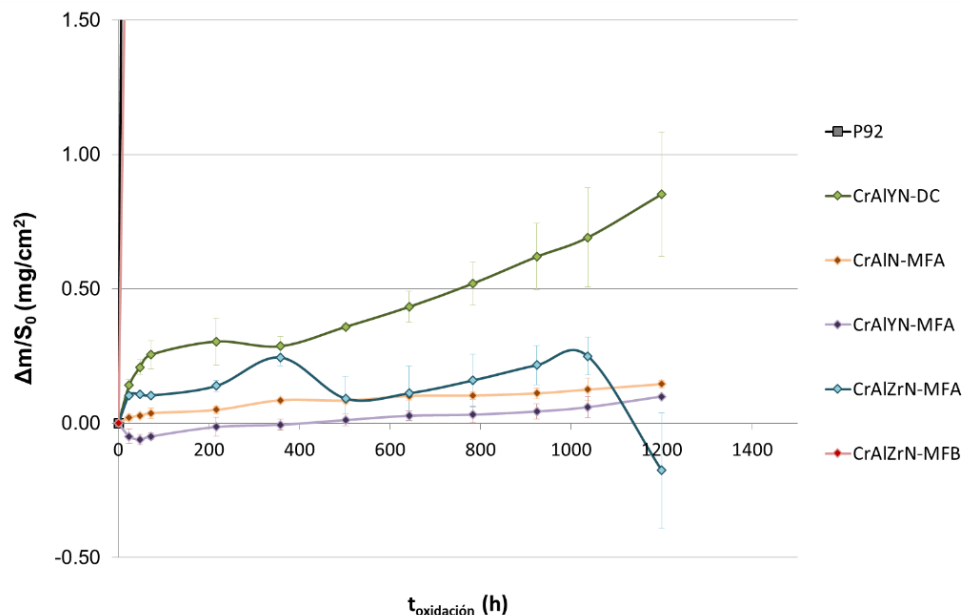


Figura 5.71. Curva gravimétrica del sustrato recubierto por las monocapas de CrAl(Y,Zr)N con ganancia $<1.5 \text{ mg/cm}^2$ en función del tiempo de oxidación a 650°C y 1 bar en atmósfera 100% vapor de agua.

Las muestras que han evidenciado ese valor máximo de ganancia de 1.02 mg/cm^2 , corresponden a las probetas de P92 recubiertas con CrAlYN mediante la variante MS-DC (curva verde). Las probetas de CrAlYN-DC han mostrado variaciones en su registro de

pesadas, la tendencia que han seguido ha sido similar entre ellas. Primeramente se observaron ganancias en masa hasta las 216 h de oxidación, para más tarde experimentar una pequeña caída, que horas después se tradujo en valores de ganancia continua.

Por tanto, aunque a simple vista no se aprecia delaminación del recubrimiento, en los bordes comenzaron a crecer nódulos esféricos, como se puede ver en la Figura 5.72, cuyo desarrollo explicaría esta ganancia en masa creciente. Esos nódulos aparecen en las zonas del recubrimiento sometido a mayores tensiones, facilitando la delaminación del recubrimiento localmente y la exposición de la superficie del acero en esos puntos al medio provocando su oxidación. También se aprecia claramente un cambio en la coloración, pasando del aspecto metálico inicial a una tonalidad verdosa bastante homogénea en todas las superficies de las probetas.

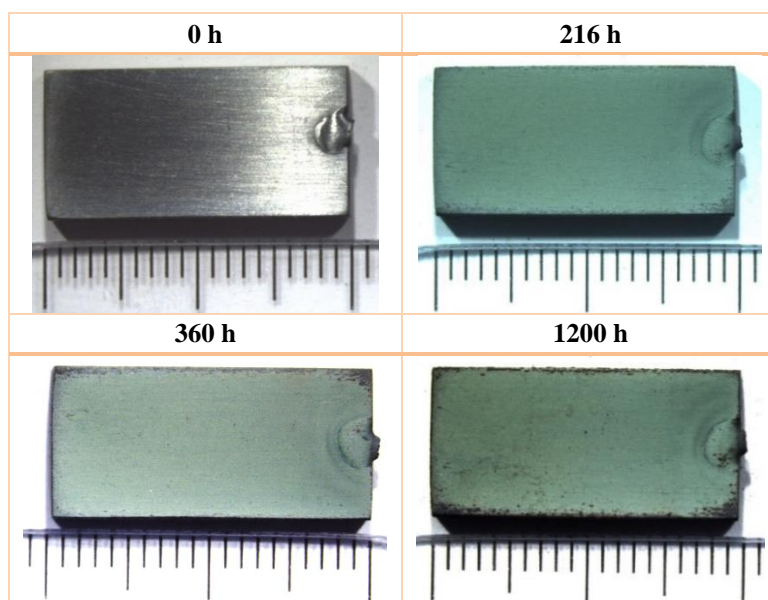


Figura 5.72. Evaluación visual con lupa estereoscópica de los recubrimientos monocapa de CrAlYN-DC tras la deposición, y tras diferentes horas de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C y 1 bar (escala en mm).

El siguiente recubrimiento que registra una mayor ganancia en masa es el CrAlZrN-MFA (*curva azul*), cuya diferencia con las probetas con la mayor ganancia en masa (CrAlZrN-MFB; *curva roja*) fue una mayor relación Cr/Al (12.6 frente a 1) y un menor contenido de circonio (3% frente al 5.3%). Ambas réplicas de CrAlZrN-MFA experimentaron pérdidas en masa pronunciadas, una de ellas tuvo lugar entre las 360 h y las 500 h, y la otra entre las 1040 h y 1200 h de oxidación. En las dos ocasiones, dicha pérdida fue más acusada en la probeta CrAlZrN-MFA, cuyo aspecto superficial tras la deposición y tras los tiempos de oxidación citados se muestra en la Figura 5.73.

Las imágenes tomadas tras la oxidación (0 h) muestran un drástico cambio en la coloración de las probetas respecto a la muestra inicial, aunque dicha coloración no es homogénea en toda su superficie. Asimismo, la inspección superficial en la lupa estereoscópica pone en evidencia ligeras delaminaciones en los bordes de las probetas, al ser zonas con mayor acumulación de tensiones.

Tras las 350 h, la mayor parte de la superficie adquiere una tonalidad azul-morada, pero tras las 500 h, comienza a tornar a verde en algunos puntos de la superficie y a mostrar el crecimiento de nódulos esféricos en los bordes de la probeta. No obstante, la segunda pérdida reportada puede ser debida a pequeñas delaminaciones en los bordes de la probeta que en la imagen se muestran oscurecidos.

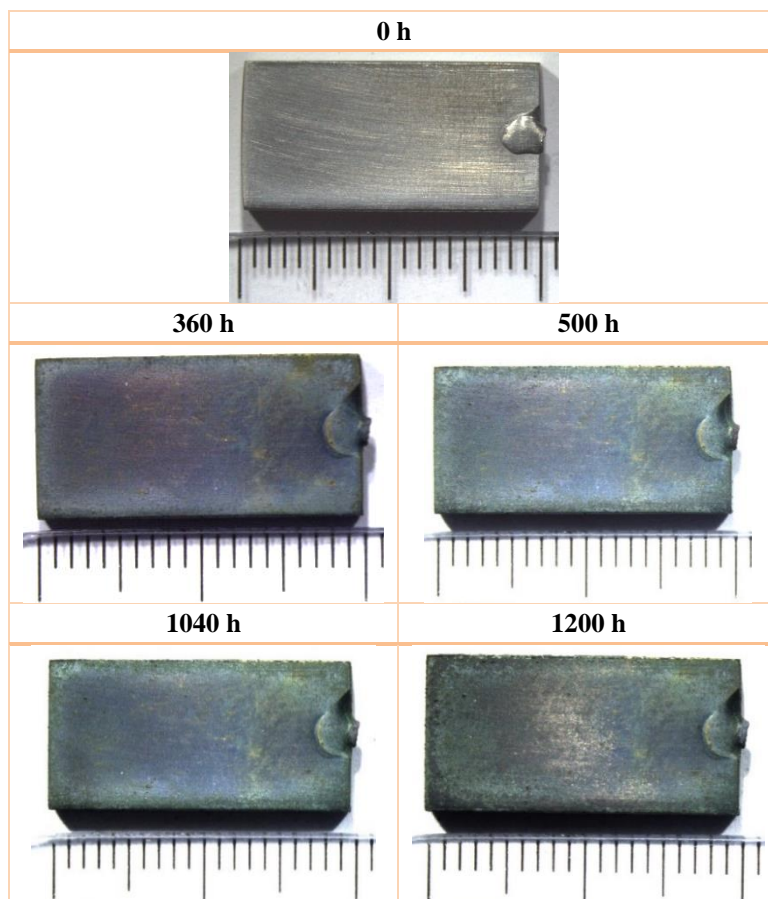


Figura 5.73. Evaluación visual con lupa estereoscópica de los recubrimientos monocapa de CrAlZrN-MFA inicial y tras diferentes horas de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C y 1 bar (escala en mm).

Las siguientes muestras que menor ganancia de masa exhibieron tras las CrAlZrN-MFA fueron los recubrimientos ternarios de CrAlN-MFA (*curva naranja*). Estas probetas muestran una cinética de oxidación que sigue una ley parabólica y una máxima ganancia en masa media de 0.15 mg/cm^2 tras las 1200 h de ensayo.

Según el estudio gravimétrico, parecen ser las muestras que mejor resistencia a la oxidación en las condiciones de ensayo han tenido, en comparación con las estudiadas en este bloque. Sin embargo, a pesar de estos buenos resultados a priori se han visto bajo la lupa estereoscópica que al finalizar el ensayo defectos superficiales relacionados con delaminaciones locales, así como una variación en la coloración (Figura 5.74).

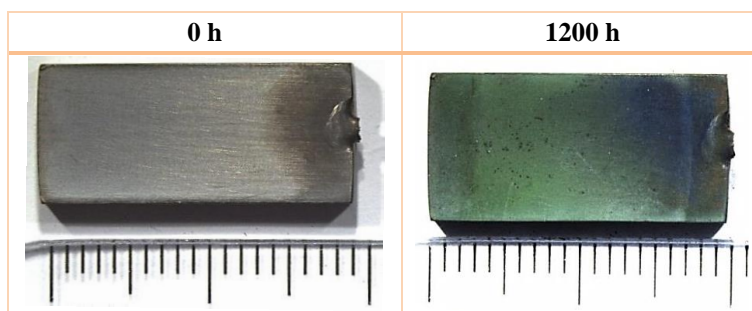


Figura 5.74. Evaluación visual con lupa estereoscópica de los recubrimientos monocapa de CrAlN-MFA tras la deposición y al finalizar el ensayo de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C y 1 bar (escala en mm).

Las últimas muestras de este bloque, que presentan los valores más bajos de ganancia de masa han sido los recubrimientos de CrAlYN-MFA (curva morada), cuya tendencia ha sido semejante a la reflejada por el recubrimiento ternario. Pero, en este caso se observan pérdidas de masa en las primeras 48 h, relacionándose con delaminaciones del recubrimiento en las esquinas de las probetas, donde la acumulación de tensiones es mayor. La evolución de dichas delaminaciones se recoge en la Figura 5.75.

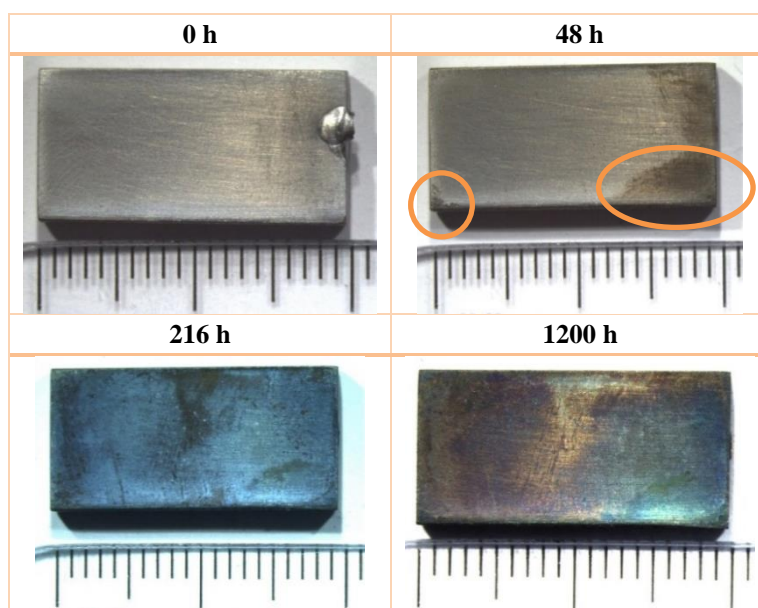


Figura 5.75. Evaluación visual con lupa estereoscópica de los recubrimientos monocapa de CrAlYN-MFA tras la deposición, y tras diferentes horas de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C y 1 bar (escala en mm).

Las delaminaciones observadas tras 48 h no progresan en las probetas recubiertas con CrAlYN-MFA (Figura 5.75), aunque sí han variado su apariencia superficial. Tras las 216 h, adquieren una coloración mayoritariamente azul, con algunas zonas más oscurecidas. Pero al final del ensayo, la superficie de la probeta mantiene la coloración azulada en una de las esquinas únicamente, mientras que en el resto de la probeta prevalecen los colores anaranjados y marrones.

Es interesante reseñar que a diferencia de lo observado en el estudio gravimétrico del bloque de los recubrimientos base CrAlSiN, donde se podían discernir ligeras oscilaciones de ganancias y pérdidas de masa, en este bloque ese efecto no tiene lugar.

5.2.3. Caracterización morfológica y estructural

En este apartado se van a analizar los resultados obtenidos mediante SEM-EDX, GDOES y XRD. Se mostrarán en el mismo orden indicado en la Tabla 5.5.

CrAlYN-DC

La Figura 5.76 muestra la superficie de las probetas de P92, preparadas mediante desbaste mecánico hasta una granulometría de P600, tras la deposición de los recubrimientos de CrAlYN mediante MS-DC y tras 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar. Ambas micrografías fueron analizadas por SEM-EDX.

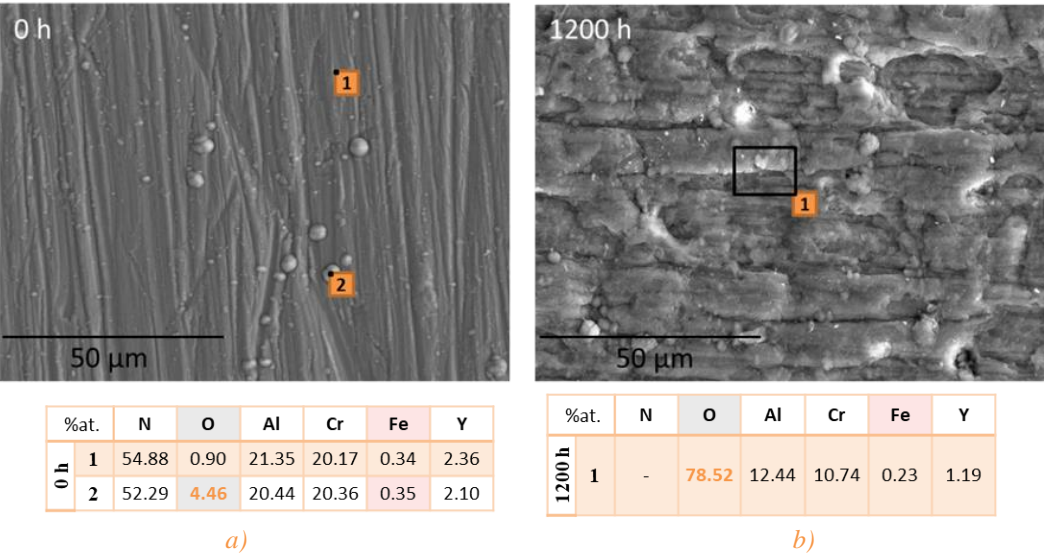


Figura 5.76. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos CrAlYN-DC depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

La superficie tras la deposición (Figura 5.76 a) muestra la topografía asociada a la preparación del material base, marcas a las que se ha adaptado fielmente la capa de recubrimiento sin mostrar ninguna delaminación, y algunos *droplets* con una distribución heterogénea por toda la superficie. El tamaño máximo de los *droplets* hallados es el mostrado en esa micrografía, cuyo diámetro es aproximadamente 5 μm y su composición (análisis 2) muy semejante a la de la superficie del recubrimiento, sólo que con un ligero incremento en la concentración de oxígeno. Esto indica una mayor facilidad para la difusión iónica por la presencia de ese defecto.

Tras el ensayo de oxidación (Figura 5.76 b) el aspecto de la superficie cambia absolutamente, aunque es muy uniforme. El análisis 1 realizado por EDX revela una alta concentración de oxígeno (78.52%at.), así como que la cantidad de los elementos metálicos que conformaban el recubrimiento inicial se han mantenido proporcionales entre sí, a pesar de que su concentración se ha reducido a la mitad.

Asimismo, se ha encontrado muy poco hierro en superficie (0.23%at.), lo que parece indicar que el recubrimiento ha evitado, al menos, en cierta medida la difusión del hierro procedente del sustrato hacia la superficie. Para comprender mejor lo que ha sucedido internamente, la Figura 5.77 expone las micrografías de la sección transversal de una probeta junto a los análisis por EDX realizados antes y después del ensayo de oxidación en los puntos indicados.

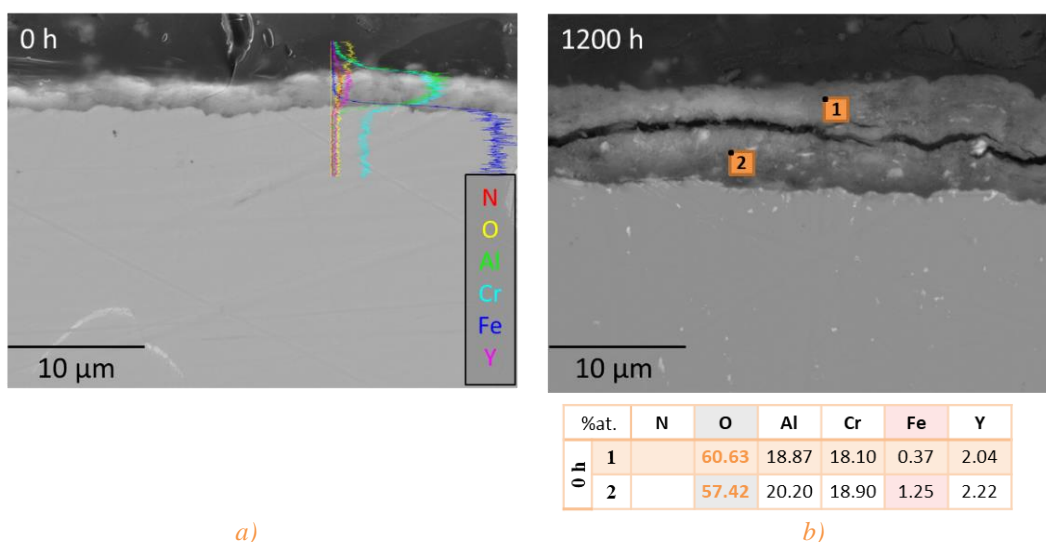


Figura 5.77. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos CrAlYN-DC depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineal y tabla composicional por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

La micrografía transversal tras la deposición (Figura 5.77 a) muestra un espesor inicial de 2.76 μm . Si atendemos al análisis químico lineal realizado, se observa que en la zona más externa del recubrimiento existe una proporción de aluminio ligeramente mayor, a diferencia de lo encontrado en la región interna del recubrimiento, donde levemente predomina el cromo frente al aluminio. También, se observa que la cantidad de itrio (línea rosa) se distribuye homogéneamente a lo largo de todo el espesor. Teniendo en cuenta la señal del oxígeno (línea amarilla) se puede afirmar que alguno de los elementos que componen el recubrimiento se ha oxidado tras la deposición y de forma espontánea.

Teniendo en cuenta que la sensibilidad del SEM en la determinación semicuantitativa de elementos ligeros es limitada, se decidió obtener un perfil de concentración en profundidad de ambas muestras por GDOES (Figura 5.78) y discernir si existe oxidación.

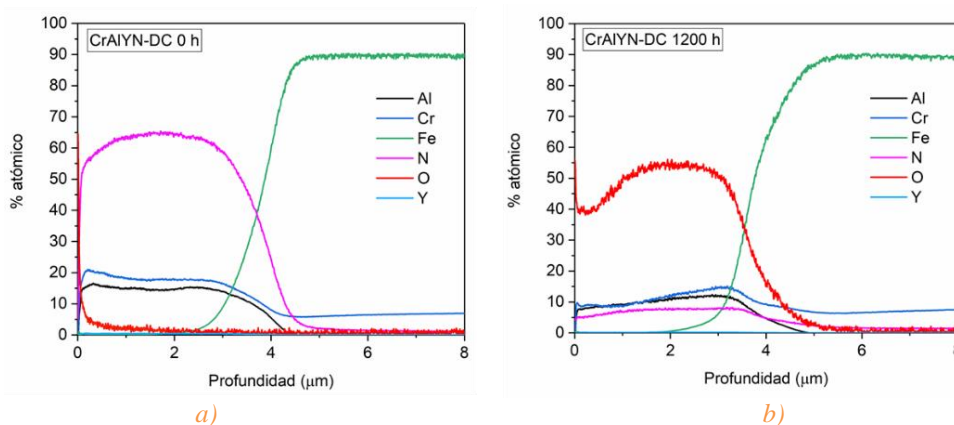


Figura 5.78. Perfiles de composición química obtenidos mediante GDOES de los recubrimientos CrAlYN-DC sobre P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

El perfil composicional de la muestra de CrAlYN-DC tras la deposición (Figura 5.78 a) muestra, un máximo en la señal de oxígeno (en torno al 2%at.) en la superficie del recubrimiento, que coincide con un incremento de la cantidad de aluminio y de cromo en el mismo rango de profundidad. Esto parece indicar que se ha podido formar una capa de óxido superficial compuesta por dichos elementos.

Tras en el ensayo de oxidación, la micrografía SEM de la sección transversal captada (Figura 5.77 b) muestra un recubrimiento con grandes grietas paralelas a las intercaras. Los análisis de EDX realizados en cada una de las partes en las que queda dividido el recubrimiento mostraron una composición química semejante, con altas

concentraciones de oxígeno (78.52%at.) e indetectables de nitrógeno, indicando la oxidación de la totalidad del recubrimiento. Además, la parte del recubrimiento más cercana al sustrato mostró una mayor presencia de hierro (1.25%at).

La gran presencia de oxígeno (hasta del 55%at.) y la disminución de la señal de nitrógeno (desde un máximo de 64%at. tras la deposición a un 7%at. tras 1200 h de ensayo) durante el proceso de oxidación también ha sido puesta de manifiesto mediante los perfiles composicionales obtenidos por GDOES (Figura 5.78 b). Comparando las señales de cromo y aluminio (líneas azul y negra, respectivamente) se evidencia así mismo la difusión de cromo y aluminio hacia el exterior del recubrimiento, viéndose reducida su concentración hasta en un 50% en la región más próxima con la atmósfera de vapor.

Teniendo en cuenta los análisis químicos obtenidos mediante las técnicas de caracterización anteriores y manejando la amplia base de datos cristalográficos existente de compuestos inorgánicos, se han podido asignar los máximos de difracción observados en los correspondientes difractogramas de la Figura 5.79.

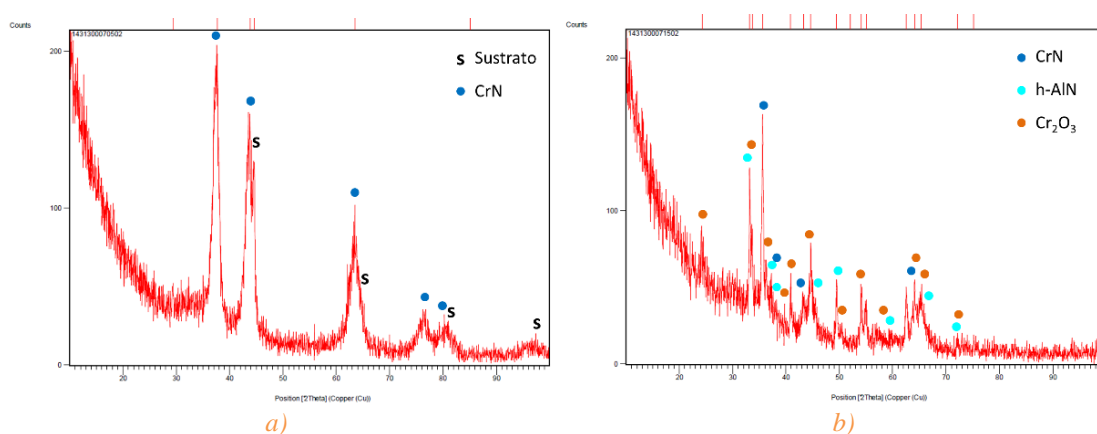


Figura 5.79. Difractogramas en incidencia rasante de los recubrimientos CrAlYN-DC depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Inicialmente (0 h; Figura 5.79 a) los difractogramas de los recubrimientos de CrAlYN-DC mostraban máximos de difracción asociados al sustrato, debido a que el espesor del recubrimiento era pequeño ($\approx 2.76 \mu\text{m}$), y al CrN. Es probable que el aluminio se encuentre integrado en la estructura del CrN, porque no se han hallado picos correspondientes al AlN y porque los picos del CrN están ligeramente desplazados a mayores ángulos.

Como era de esperar, tras 1200 h (Figura 5.79 b), teniendo en cuenta que por otras técnicas ya se ha constatado que el recubrimiento se ha oxidado, aparecen máximos de difracción asociados a la cromia, aunque también al CrN. También se han evidenciado picos correspondientes a la fase hexagonal del AlN (h-AlN), indicativo de la baja estabilidad térmica de este recubrimiento a las condiciones de ensayo.

Por tanto, se puede concluir que el recubrimiento CrAlYN-DC no ha mostrado la suficiente estabilidad térmica tras las 1200 h de ensayo en las condiciones consideradas en este estudio y que la protección frente a la oxidación que confiere al sustrato, es muy limitada. Tal y como esquematiza el mecanismo de la Figura 5.80.

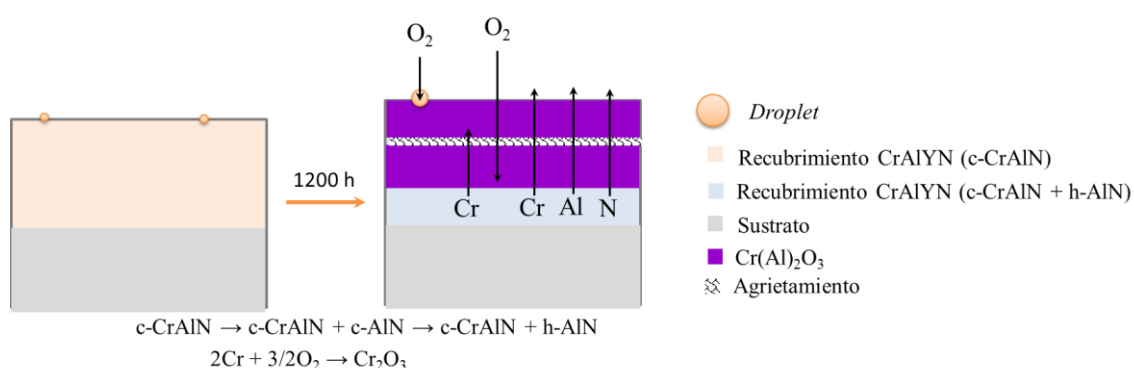


Figura 5.80. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos CrAlYN-DC depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

CrAlN-MFA

En la Figura 5.81 se muestran dos micrografías representativas de la superficie del recubrimiento ternario de CrAlN depositado por MS-MF; tras la deposición y tras el proceso de oxidación. En cada una de ellas, se han realizado varios análisis químicos puntuales por EDX en los lugares indicados en cada una de las micrografías y sus valores semicuantitativos recogidos se encuentran en las tablas debajo de cada micrografía.

En la superficie del recubrimiento tras la deposición (Figura 5.81 a) se aprecian las marcas ocasionadas por la preparación de la superficie del sustrato hasta P600. En este caso la superficie de este recubrimiento muestra una mayor cantidad de defectos superficiales que los observados en los recubrimientos de CrAlYN-DC, probablemente porque para la deposición de este recubrimiento, que no contiene dopantes, se ha empleado un mayor número de cátodos con aluminio. En estos recubrimientos ternarios también se han hallado *droplets* de 9.37 μm de diámetro medio, cuya composición

(análisis 2) es muy semejante a la de la superficie (análisis 1), aunque con una ligera mayor concentración de cromo.

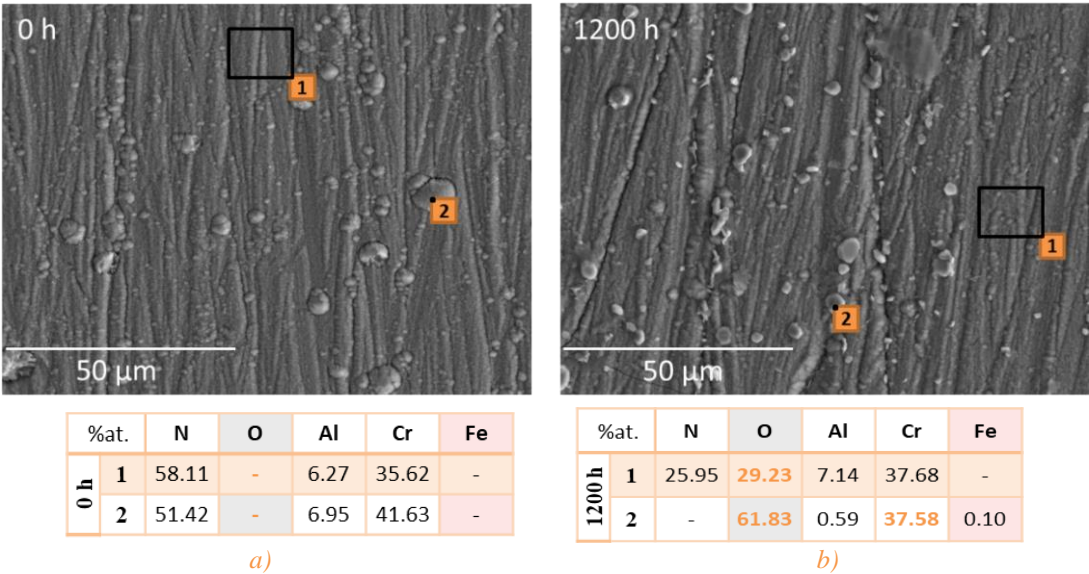


Figura 5.81. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos CrAlN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

Tras 1200 h (Figura 5.81 b), además de los *droplets* inicialmente observados aparecen gránulos de con una geometría hexaédrica de 4.41 µm de diagonal media (ver detalle en la Figura 5.82). Los análisis por EDX (análisis 2) elucidaron que dichos nódulos no contenían N, sino que son ricos en oxígeno y cromo. Por otro lado, el análisis 1 sugiere la formación de oxinitruros en el resto de la superficie y destaca la aparición de una pequeña concentración de hierro. La relación de Cr/Al se mantiene prácticamente constante, siendo inicialmente de 5.68 y tras la oxidación de 5.26.

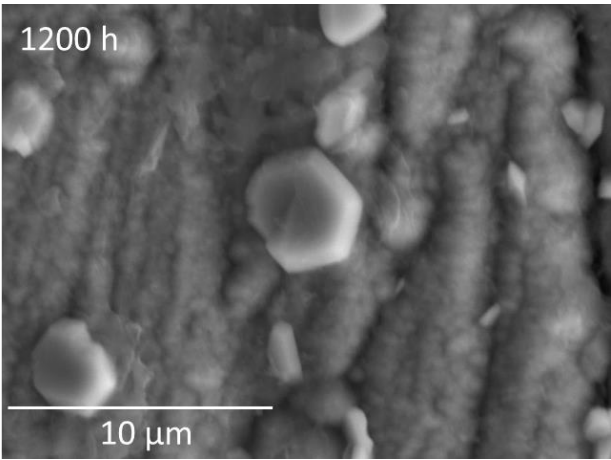


Figura 5.82. Micrografías por SEM en detalle de la superficie del recubrimiento CrAlN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

En la Figura 5.83 se exponen las micrografías donde se observan las microestructuras correspondientes a las secciones transversales del P92 recubierto con CrAlN antes y después de la oxidación.

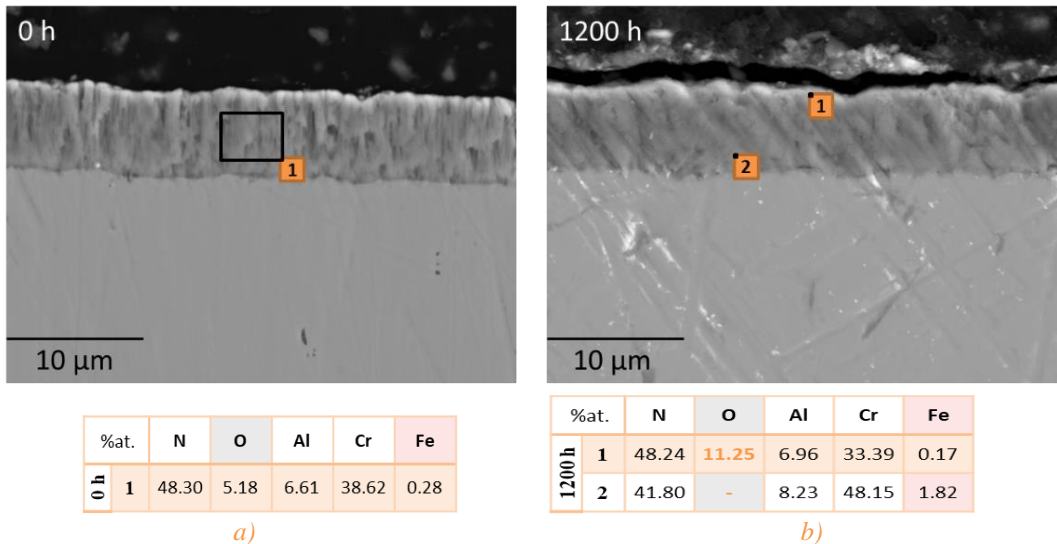


Figura 5.83. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos CrAlN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

Comparando ambas micrografías no se examinan modificaciones apreciables ni en la morfología del recubrimiento ni en el espesor del recubrimiento, que se mantiene constante y homogéneo (5.13 μm) a lo largo de toda la superficie de la muestra.

Al observar la morfología de los recubrimientos tras la deposición (Figura 5.83 a), cabe pensar que esas imperfecciones perpendiculares a la superficie del sustrato pueden ser canales físicos que pudieran facilitar el tránsito iónico a través del recubrimiento. Esta hipótesis está apoyada por el hecho de haber detectado oxígeno en el análisis 1 realizado en la zona intermedia del recubrimiento.

El análisis 1 efectuado sobre la parte superior del recubrimiento tras 1200 h de oxidación (Figura 5.83 b), corrobora que la composición se mantiene cercana a la encontrada en el recubrimiento tras la deposición. Aunque, tras ese período de ensayo, se ha encontrado el doble de oxígeno, por lo que se puede anticipar que ha crecido una capa superficial de óxido u oxinitruro rico en cromo. El análisis 2 realizado en la zona más interior del recubrimiento, muestra mayores porcentajes de hierro, por lo que se podría pensar que ha podido difundir desde el sustrato.

Para cuantificar la composición del recubrimiento a lo largo de su espesor y determinar con mayor fiabilidad la presencia de óxidos superficiales o verificar si existe difusión de hierro hacia el exterior se llevó a cabo un análisis por GDOES. Los espectros obtenidos de la probeta oxidada y sin oxidar son mostrados en la Figura 5.84.

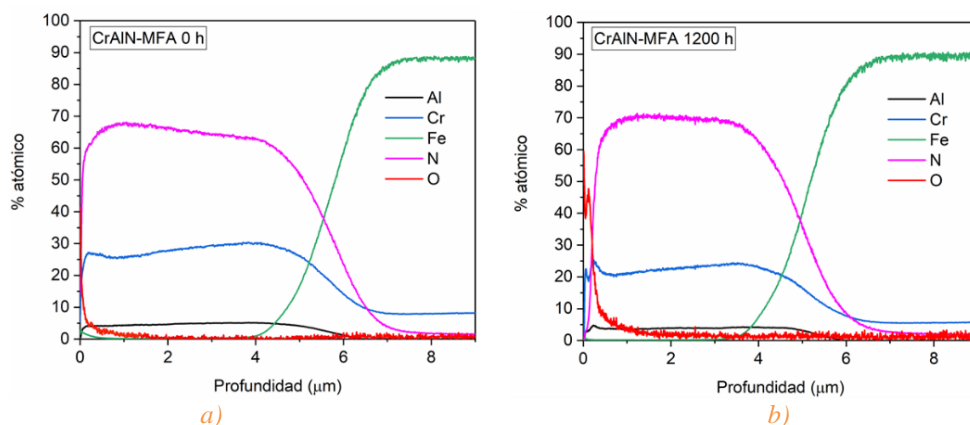
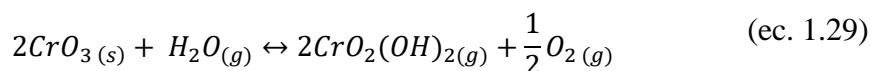
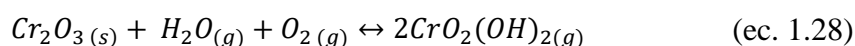
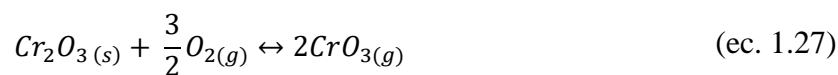


Figura 5.84. Perfiles de composición química obtenidos mediante GDOES de los recubrimientos CrAlN-MFA sobre P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Tras la deposición (Figura 5.84 a), el perfil composicional detecta un ligero incremento de la curva de oxígeno en la parte más externa, que coincide con el aumento de la cantidad de cromo y de aluminio. Además, tras las 1200 h de oxidación (Figura 5.84 b) las composiciones de los diferentes elementos se mantienen prácticamente inalterables, exceptuando al cromo, cuyo porcentaje se ha visto ligeramente reducido. Esto podría indicar que parte del cromo que llega a la superficie se pierde del recubrimiento. Al no haberse observado delaminación en su superficie es probable que se estén formando fases volátiles de este elemento mediante las reacciones indicadas por las ec. 1.27-1.29 [94].



De todas ellas la segunda reacción mostrada es la más favorable [100, 101], dado que la evaporación del Cr_2O_3 por la formación de CrO_3 ocurre a más de 1000°C y en presencia de una p_{O_2} elevada [97, 98, 99].

Tras 1200 h oxidación (Figura 5.84 b), al igual que se veía tras la deposición del recubrimiento, también se detecta la formación de una capa rica en oxígeno, cromo y aluminio en la superficie, pero tras el tiempo de exposición ha incrementado su espesor.

Estos resultados coinciden y soportan los análisis realizados por EDX en las micrografías de SEM superficial y transversal, exceptuando la presencia de oxígeno hallada en el interior del recubrimiento tras la deposición y la de hierro en las zonas más próximas a la superficie.

En el primero de los casos, el oxígeno detectado por el análisis por EDX en la sección transversal puede que se encontrase principalmente en la parte más superficial del recubrimiento, pero al ser un análisis en ventana los resultados obtenidos son una media de toda la superficie analiza.

El siguiente caso en la caracterización de este recubrimiento, y combinando con la información obtenida con las técnicas ya presentadas, es analizar los difractogramas de rayos X (Figura 5.85) con el fin de conocer las fases cristalinas que se han generado en el proceso de deposición y tras el de oxidación.

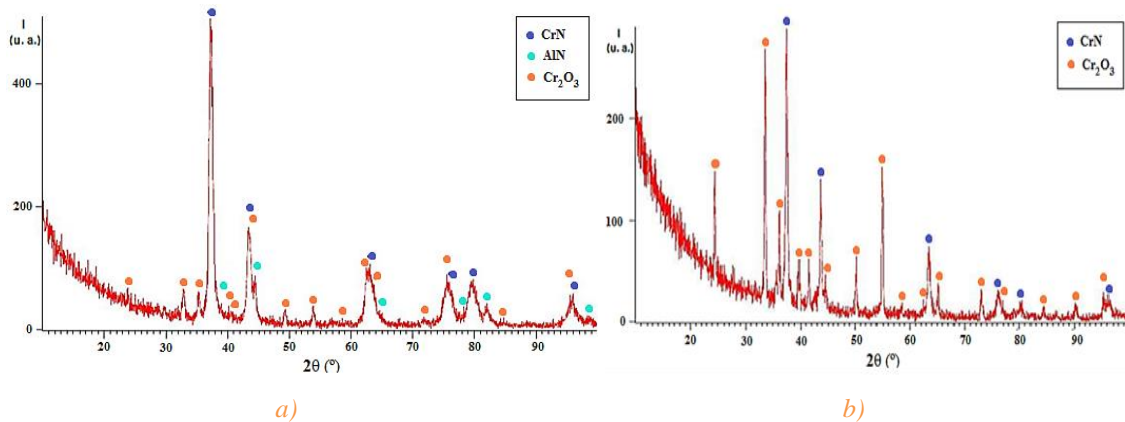
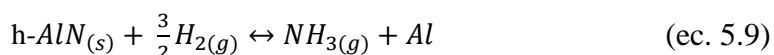
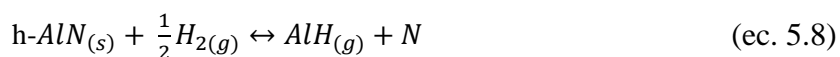


Figura 5.85. Difractogramas en incidencia rasante de los recubrimientos CrAlN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

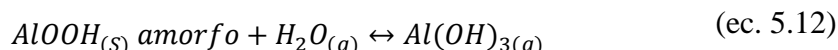
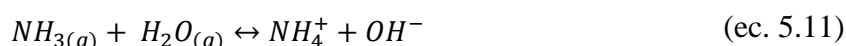
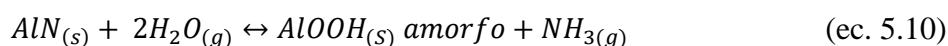
Los difractogramas de las probetas recubiertas con CrAlN-MFA a 0 h (Figura 5.85 a) revelaron una estructura predominante tipo B1-NaCl (CrN) con una cierta proporción de h-AlN y de Cr₂O₃ aún sin haberse sometido al proceso de oxidación, dado que la combinación de cromo y oxígeno está altamente favorecida termodinámicamente. No obstante, tras 1200 h de ensayo (Figura 5.85 b) los máximos de difracción asociados al CrN y al Cr₂O₃ muestran valores de intensidad relativa en el mismo orden que los del

nitruro, indicativo de la mayor presencia de Cr_2O_3 al aumentar el tiempo de exposición de los recubrimientos a la atmósfera, ya sea aire o vapor. Sin embargo, no aparecen los picos asociados al h-AlN, por lo que durante la oxidación esta fase ha podido reaccionar con el H_2 o con el propio vapor de agua, para dar lugar a la formación de fases volátiles.

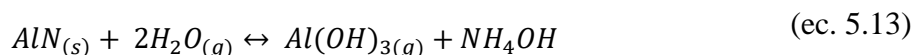
Por un lado, Panyukova et al. [368] realizaron cálculos ab initio sobre la descomposición de esta fase en presencia de H_2 y las reacciones que propusieron son las recogidas por las ec. 5.7 y 5.8:



Por otro lado, también se sabe que el AlN es fácilmente hidrolizable bajo la siguiente secuencia de subreacciones [369]:



Para llegar a la reacción final de la ec. 5.12 [369]:



A diferencia de los recubrimientos anteriores (CrAlYN-DC), estos parecen exhibir una buena resistencia a la oxidación, dada la distribución homogénea del recubrimiento y la ausencia de modificaciones apreciables entre la muestra oxidada y sin oxidar (ver Figura 5.86).

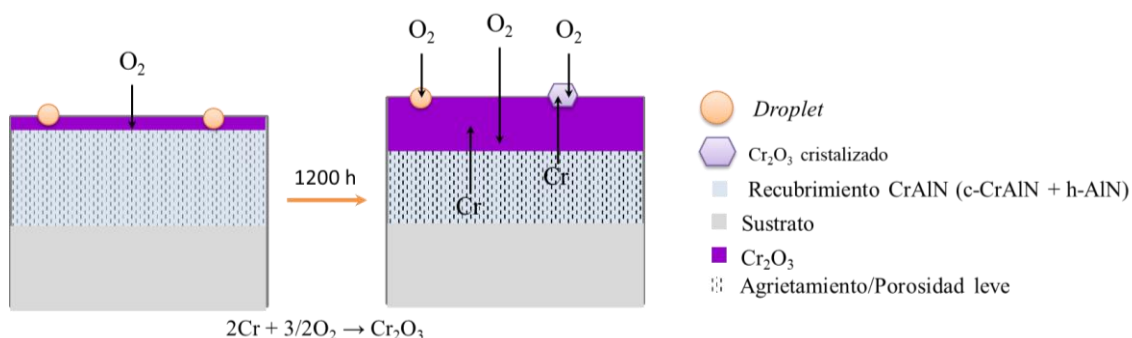


Figura 5.86. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos CrAlN-MFA depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

CrAlYN-MFA

Para poder entender el efecto de la incorporación de un 1.4%at. de itrio en el recubrimiento anteriormente expuesto (CrAlN-MFA), primeramente, en la Figura 5.87 se exponen las micrografías superficiales obtenidas en el SEM de las probetas de P92 recubiertas con CrAlYN-MFA sin oxidar y oxidadas tras 1200 h de ensayo.

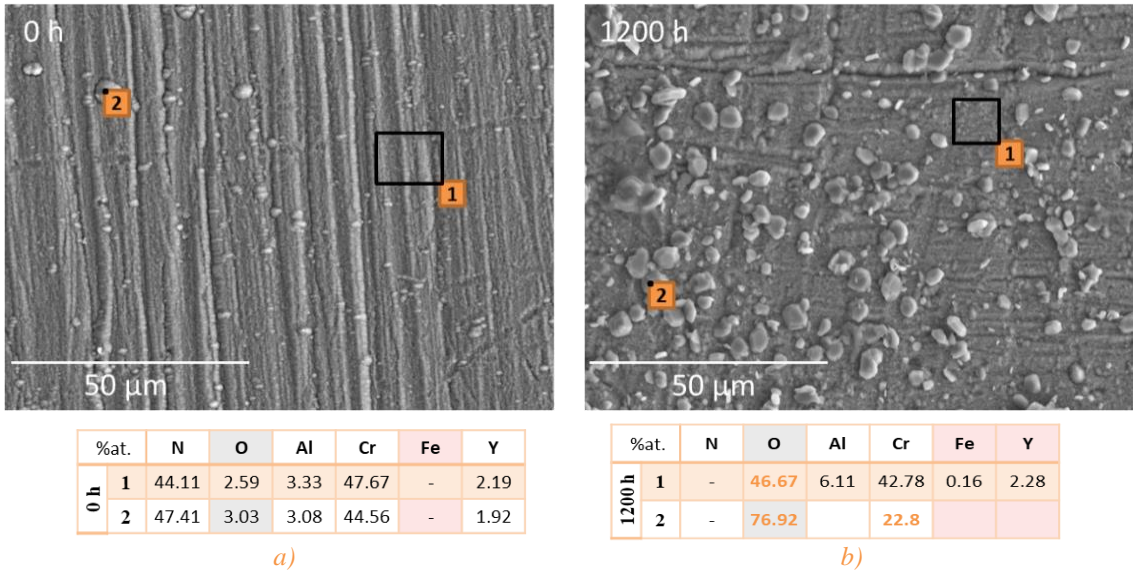


Figura 5.87. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos CrAlYN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

Si se compara la morfología de las superficies de las probetas tras la deposición (0 h) de ambos recubrimientos (Figura 5.81 a y Figura 5.87 a), se encuentra que los *droplets* de mayor tamaño (>2 μm) aparecen en menor proporción en la muestra dopada con Y. En cuanto a la composición analizada por EDX (análisis 1), se confirma que la composición de la superficie del recubrimiento y de los *droplets* es muy similar, al igual que sucedía en el recubrimiento de CrAlN-MFA, aunque en este recubrimiento de CrAlYN-MFA se evidencia una leve oxidación superficial al mostrar valores de oxígeno en torno al 3%at.

Tras 1200 h de oxidación (Figura 5.87 b) como ocurría en el recubrimiento anterior se han detectado gránulos con geometría hexaédrica compuestos por oxígeno y cromo (análisis 2), aunque en ese caso aparecen en una mayor proporción. Su tamaño (4.9 μm de diagonal) es comparable a los encontrados en las probetas sometidas al ensayo de oxidación que han sido recubiertas con CrAlN-MFA (Figura 5.81 b).

A diferencia de lo encontrado en la caracterización del recubrimiento ternario oxidado (CrAlN-MFA), para este recubrimiento se han encontrado mayores porcentajes de oxígeno (46.67 y 79.92%at.) en superficie, respecto al 25.95%at. hallado en el ternario, y al no detectarse nitrógeno superficial, se entiende que la capa de óxido formada ha de ser de mayor espesor en este recubrimiento. Asimismo, los análisis muestran que la concentración de aluminio se ha duplicado (6.11%at.) respecto al análisis realizado en la muestra tras la deposición (3.33%at.) y que el porcentaje del cromo se ha visto ligeramente reducido de 47.67%at. (0 h) a 45.78%at. (1200 h). Por tanto, la relación Cr/Al se ha visto disminuida a la mitad. En el caso del elemento dopante su concentración superficial se ha mantenido constante tras la oxidación.

La Figura 5.88 muestra a mayores aumentos el detalle de los gránulos hexaédricos en superficie. Los análisis EDX realizados en la superficie muestran una composición semejante a la observada en los recubrimientos ternarios; en la superficie del recubrimiento se ha formado una capa de óxido con un alto contenido de cromo ([análisis 1](#)) y los cristales formados son básicamente oxígeno y cromo ([análisis 2](#)).

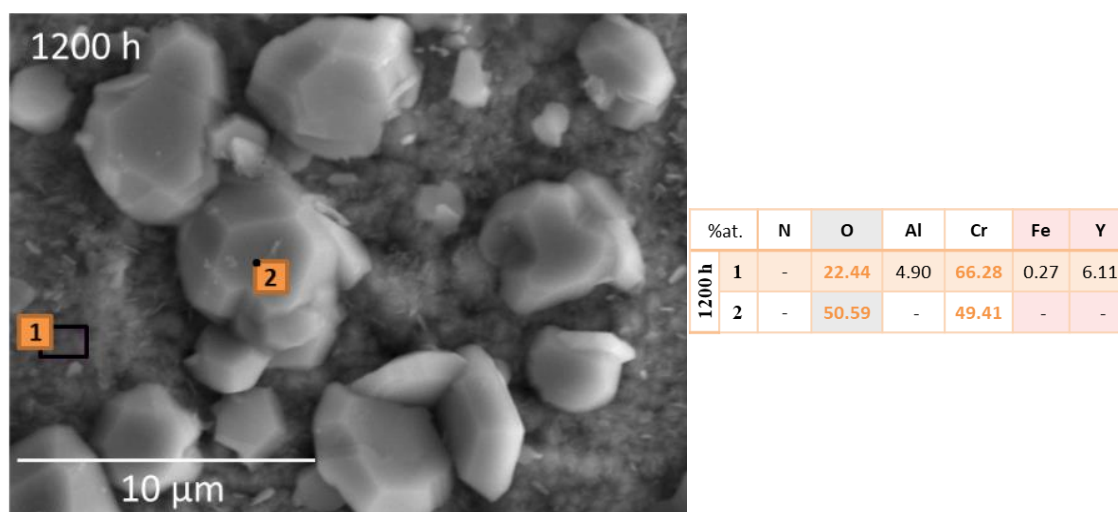


Figura 5.88. Micrografías por SEM en detalle de la superficie del recubrimiento CrAlYN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar;- Tabla con la composición elemental semicuantitativa por EDX de los puntos indicados en la micrografía.

Comparando la sección transversal del recubrimiento de CrAlYN-MFA antes y después de la oxidación en las micrografías SEM de la Figura 5.89, se observa que el recubrimiento se mantiene homogéneo tras el tratamiento oxidativo, midiéndose una pequeña diferencia de espesor entre el inicial ($\approx 4.39 \mu\text{m}$) y el final ($\approx 3.71 \mu\text{m}$), que puede correlacionarse con la pérdida de peso observada en las primeras 48 h de oxidación.

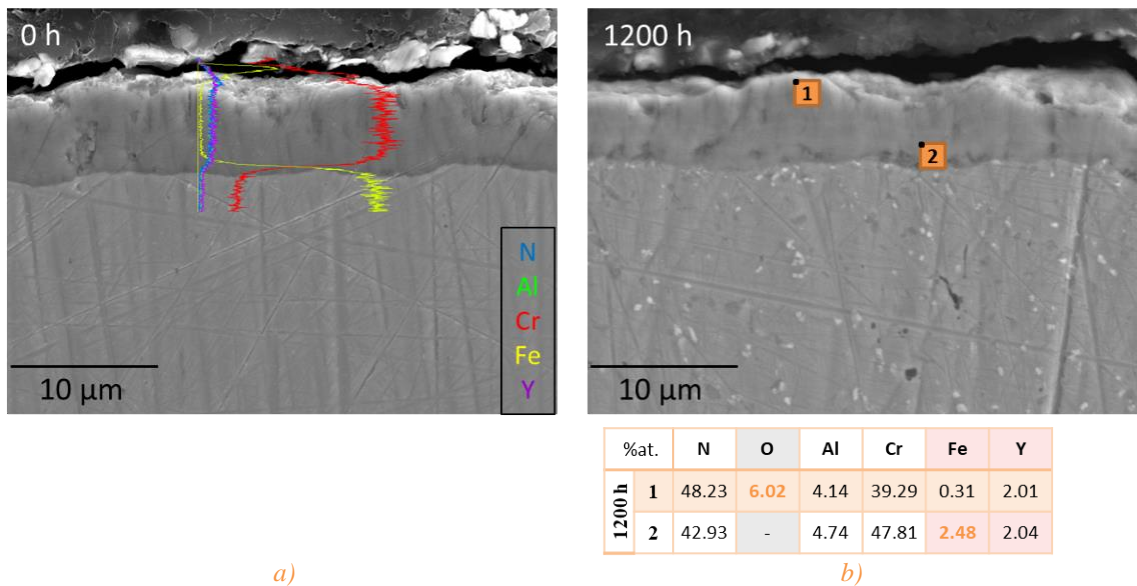


Figura 5.89. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos CrAlYN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineal y tabla composicional por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

Tras la deposición (Figura 5.89 a) el recubrimiento parece mostrar baja densificación y la presencia de una ligera porosidad perpendicular a la intercara recubrimiento/sustrato, pero en el EDX lineal no se ha registrado señal asociada al oxígeno, por lo que no se ha de encontrar en cuan concentración indetectable. Pese a ello, la distribución elemental es homogénea a lo largo del espesor del recubrimiento.

La composición química tras la oxidación (Figura 5.89 b) determinada en el análisis 1 señalado en la micrografía muestra 6.02%at. de oxígeno, sugiere la formación de una capa superficial de óxido de alto contenido en cromo (39.29%at.). Sin embargo, el análisis 2 realizado en el interior del recubrimiento no muestra oxígeno, por lo que al menos parcialmente el recubrimiento de CrAlYN-MFA ha evitado la difusión del oxígeno de la atmósfera hacia el interior gracias a la formación de esa capa superficial de óxido protector. A pesar de ello, no se ha podido impedir la difusión del hierro procedente del sustrato hacia el exterior, ya que se ha encontrado en ese punto un 2.48%at. de hierro.

Con el fin de determinar el alcance de dicha difusión y la naturaleza de la capa de óxido superficial, se analizaron las muestras antes y después de la oxidación por GDOES (Figura 5.90).

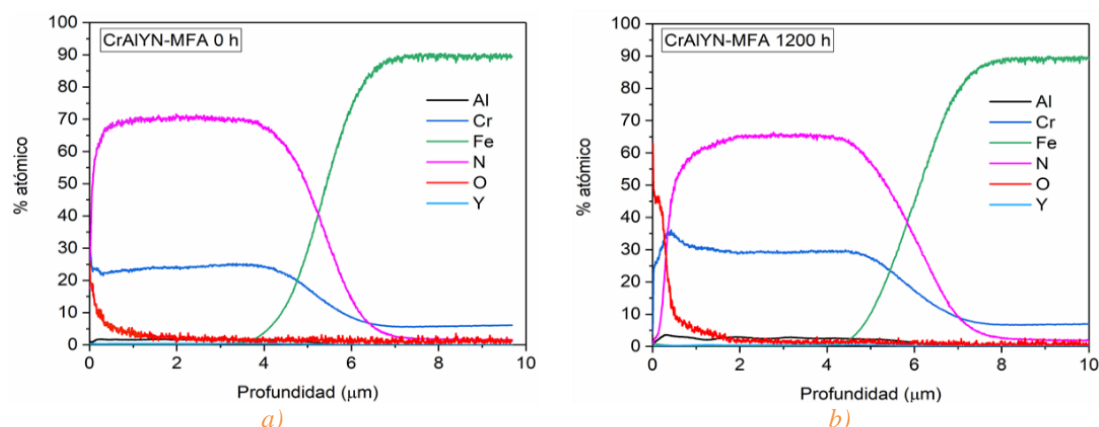


Figura 5.90. Perfiles de composición química obtenidos mediante GDOES de los recubrimientos CrAlYN-MFA sobre P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Los perfiles composicionales verifican lo observado por SEM-EDX. La señal del oxígeno sugiere la presencia de un óxido superficial rico en cromo incluso antes de los ensayos de oxidación (Figura 5.90 a). Esta oxidación debió de suceder espontáneamente cuando los recubrimientos se sacaron de la cámara de deposición. El cromo más superficial se combinó con el oxígeno atmosférico para generar óxido de cromo, y este óxido se ha mantenido y crecido como los nódulos hexaédricos observados en su superficie tras 1200 h (Figura 5.90 b).

A continuación, en la Figura 5.91 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de CrAlYN-MFA tras la deposición y tras los ensayos de oxidación.

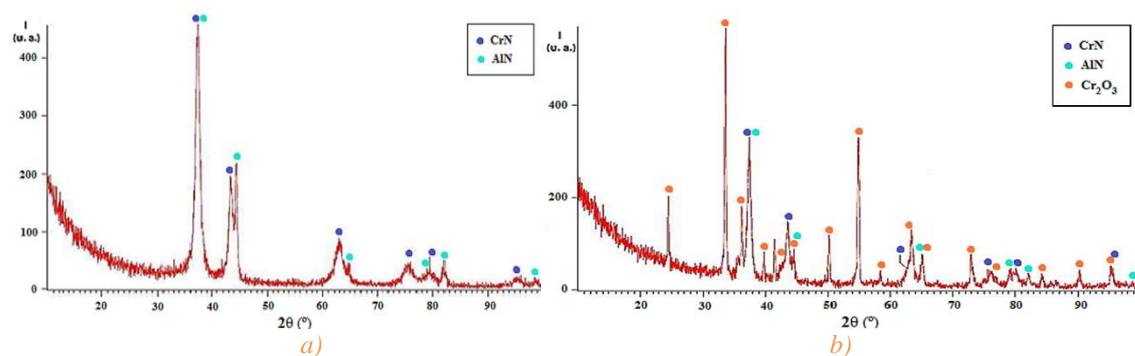


Figura 5.91. Difractogramas en incidencia rasante de los recubrimientos CrAlYN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

A pesar los resultados obtenidos mediante SEM-EDX y los perfiles composicionales por GDOES, el difractograma de la muestra sin oxidar (Figura 5.91 a) no evidencia picos asociados ningún óxido, causado probablemente por la poca cantidad de óxido presente en la muestra. Además, antes de la oxidación, únicamente se han

detectado máximos de difracción asociados al CrN y al AlN, indicativo de que el Al no se ha incorporado, al menos, completamente a la estructura cristalina del CrN. Sin embargo, tras 1200 h de oxidación (Figura 5.91 b), se corrobora la formación de Cr₂O₃ con estructura cristalina tipo corindón, lo que concuerda con la presencia de los cristales hexaédricos observados por SEM.

Finalmente, se puede afirmar que este recubrimiento de CrAlYN-MFA con un 1.4%at. de itrio ha tenido muy buen comportamiento frente a la oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar. El recubrimiento ha evitado la degradación del sustrato por oxidación, ya que no ha permitido que la difusión del oxígeno ni del hierro. El mecanismo de protección que se ha puesto de manifiesto ha sido la generación de una capa superficial continua de Cr₂O₃, que en zonas concretas forma nódulos hexaédricos cristalinos de $\approx 3.8 \mu\text{m}$ de diagonal. Un esquema del mecanismo observado se muestra en la Figura 5.91.

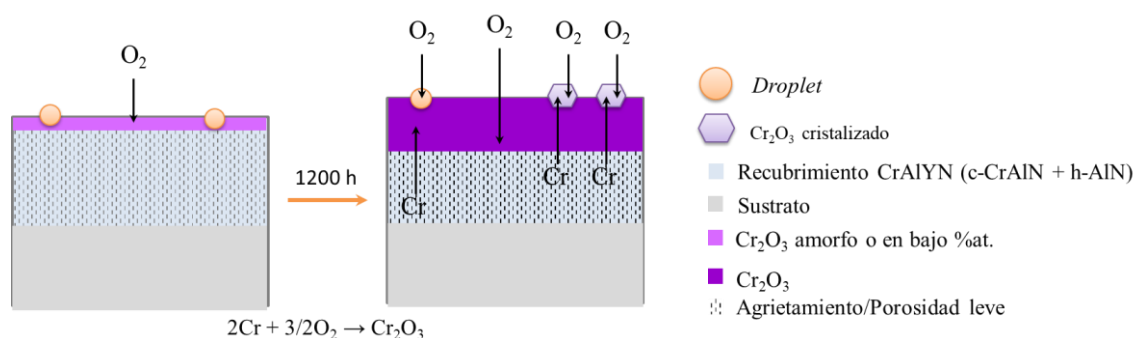


Figura 5.92. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos CrAlYN-MFA depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Las únicas diferencias encontradas entre el recubrimiento ternario (CrAlN-MFA) y el dopado con itrio (CrAlYN-MFA), depositados bajo la misma técnica, son:

- * La formación de nódulos hexaédricos de Cr₂O₃ superficiales es más acusada en el recubrimiento dopado con Y.

Sin embargo, este hecho no parece indicar que la protección de este recubrimiento sea mejor a la reportada por el recubrimiento ternario, dado que en ambos casos el oxígeno es capaz de difundir aproximadamente hasta la misma profundidad (1.5-2 μm ; comparar la Figura 5.84 y la Figura 5.90).

- * La estabilidad térmica del recubrimiento de CrAlYN-MFA es superior a la del recubrimiento sin dopar, dado que las fases cristalinas iniciales (CrN y la h-

AlN) se mantuvieron a lo largo del ensayo de oxidación. Esto no ocurre en el caso del recubrimiento de CrAlN-MFA, para el que no se encuentran picos en sus difractogramas asociados a la fase h-AlN inicial. Durante la oxidación a alta temperatura esta fase pudo reaccionar con el H₂ o con el vapor de agua del medio y formar compuestos volátiles.

Por tanto, el efecto de la incorporación de itrio en la oxidación en vapor en las condiciones de estudio corrobora lo reportado por otros autores que han oxidado este tipo de recubrimientos en otros medios, como en aire. El dopaje con itrio mejora la estabilidad térmica de las fases inicialmente presentes en el recubrimiento.

También se han observado grandes diferencias entre los dos recubrimientos dopados con itrio que se ha estudiado:

- * El primero de ellos con un 1.7%at. de Y, depositado mediante MS-DC, tras 1200 h mostró una baja estabilidad térmica y una limitada protección frente a la oxidación, ya evidenció la presencia de una grieta longitudinal de grandes dimensiones que dividía en dos mitades al recubrimiento. En ambas mitades se midieron elevadas concentraciones de oxígeno, por lo que se concluye que el recubrimiento no ha evitado la difusión de este elemento.
- * El segundo de ellos con un 1.4%at. de Y, depositado mediante MS-MF, tras 1200 h mantuvo aproximadamente el mismo espesor de óxido inicial, además de mostrar una elevada estabilidad térmica, al mantener las mismas fases cristalinas previas a la oxidación (CrN y h-AlN). Claramente este segundo recubrimiento ha mostrado un mayor carácter protector al actuar como barrera frente a la difusión del oxígeno hacia el sustrato, evitando así su modificación y su correspondiente fallo.

CrAlZrN-MFA

Ya se ha visto el efecto positivo que puede tener la inclusión de Y, como elemento sustitucional de gran tamaño en los recubrimientos de CrAlN cuando son expuestos a atmósferas de vapor de agua a 650°C. Ahora se van a presentar los resultados obtenidos sobre el comportamiento de las muestras de P92 recubiertas con el recubrimiento CrAlZrN-MFA, que posee un 3%at. de Zr. Este análisis exhaustivo permitirá explorar el

efecto de la adición de este otro elemento, que la literatura señala como beneficioso sobre la estabilidad térmica de recubrimientos de nitruros.

Primero, mediante microscopía SEM se obtuvieron diferentes micrografías de la superficie del recubrimiento tras la deposición y al finalizar el ensayo de oxidación (Figura 5.93).

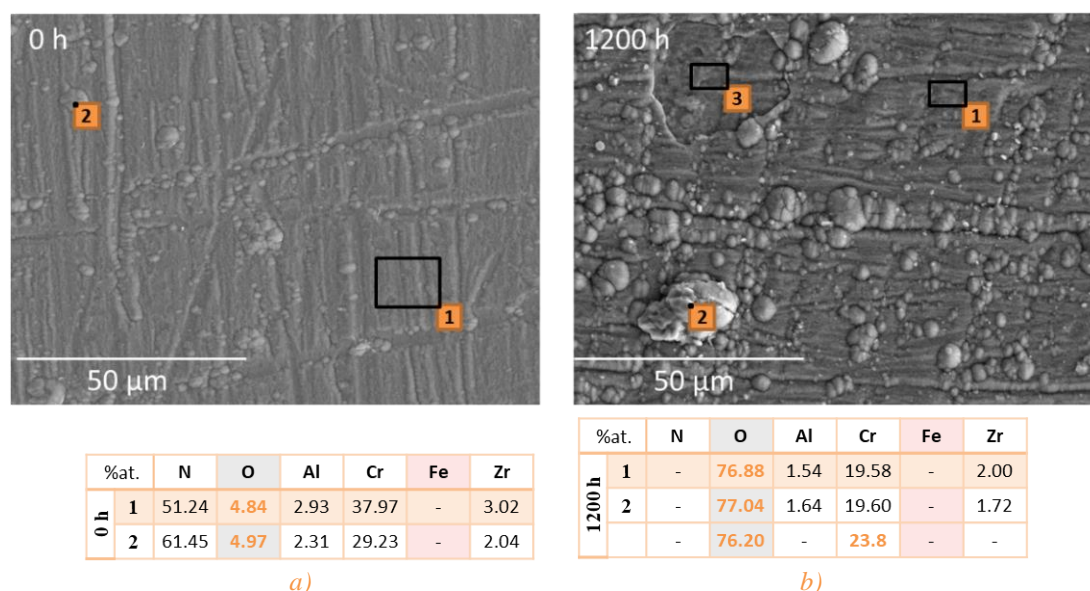


Figura 5.93. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos CrAlZrN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías

En la micrografía tomada antes de la exposición al medio de oxidación (Figura 5.93 a), la superficie muestra las marcas del desbaste del sustrato P92 y *droplets* que en su mayoría se disponen aglomerados con un diámetro medio de 2 µm, al igual que en el resto de muestras de este bloque. Los análisis por EDX indicaron que la composición de estos microdefectos y de la matriz superficial del recubrimiento es muy semejante y que al igual que en el caso anterior (CrAlYN-MFA) su superficie se encuentra ligeramente oxidada, al encontrarse bajas concentraciones de oxígeno ($\approx 5\%$ at).

Tras la finalización de los ensayos de oxidación (Figura 5.93 b), toda la superficie se ha oxidado completamente, al no registrar nitrógeno en ninguno de los EDX realizados. Estos análisis también reflejaron que la relación Cr/Al se mantiene tras las 1200 h de oxidación (≈ 12.7). Adicionalmente, los defectos incrementaron su tamaño y algunas zonas concretas de la superficie sufrieron delaminaciones, como la analizada en el punto

3. Esto explica las pérdidas de peso registradas en la curva gravimétrica entre las 360-500 h y las 1040-1200 h de oxidación.

Aunque sólo en el último periodo se apreciaron delaminaciones con la ayuda de la lupa estereoscópica, principalmente en los bordes, como se indicaba en el apartado correspondiente de este bloque de recubrimientos. El análisis realizado en el punto 3 indica que son delaminaciones parciales del recubrimiento dado que no se detecta hierro en su composición, por lo que aún debe quedar suficiente recubrimiento por debajo como para que la profundidad del EDX no llegue a detectar al sustrato.

Para poder observar mejor hasta qué punto se ha modificado el recubrimiento por el ensayo de oxidación por las delaminaciones y por la oxidación superficial observada tras las 1200 h, la Figura 5.94 muestra micrografías representativas de la sección transversal de la probeta antes y después de los ensayos.

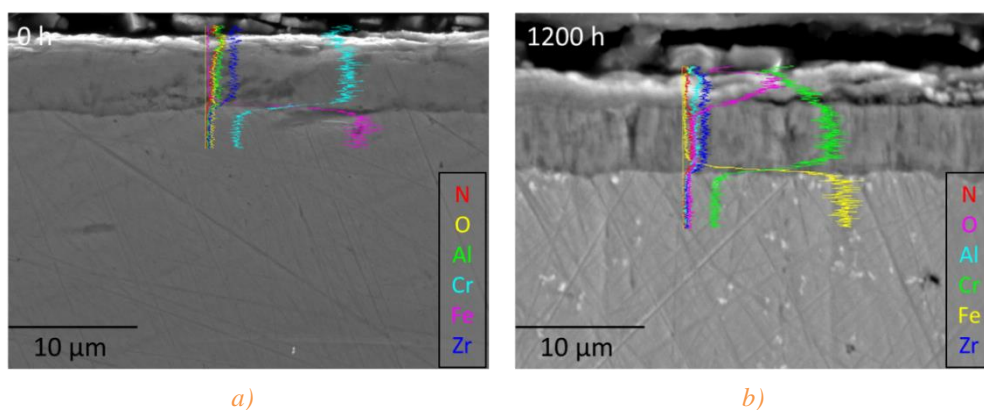


Figura 5.94. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos CrAlZrN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX indicados en las micrografías.

Tras la deposición (Figura 5.94 a) el recubrimiento tiene un espesor de 4.63 µm constante a lo largo de toda la superficie del sustrato. La presencia de una pequeña capa en la interfaz recubrimiento/atmósfera de tonalidad más blanquecina sugiere la presencia de una capa de óxido de 0.49 µm, que se corrobora con los análisis realizados por EDX en superficie donde se detecta ≈5% at. de oxígeno (Figura 5.93 a).

Tras 1200 h, al observar el análisis lineal por EDX de la Figura 5.94 b, la línea rosa del oxígeno ha penetrado en el recubrimiento, por ello no sólo ha crecido la capa de óxido inicial hasta alcanzar un espesor de 2.11 µm, sino que también el oxígeno ha difundido a través de dicha capa con bajo carácter protector. Esto ha provocado que se haya visto

reducido el espesor del recubrimiento, que ahora mide $4.32\text{ }\mu\text{m}$. La capa de óxido es poco adherente, ya que presenta cierto agrietamiento en la interfaz con el recubrimiento, razón por la que tienen lugar las delaminaciones parciales observadas en superficie y en el registro de las pérdidas de peso en el estudio gravimétrico, sobre todo en la última etapa del ensayo.

Al igual que para las muestras anteriores, se realizaron análisis por GDOES para corroborar lo observado por SEM-EDX, sobre todo conocer la profundidad de la difusión del oxígeno a través del recubrimiento y conocer cuantitativamente la distribución elemental de la capa de óxido superficial. Los perfiles composicionales son los mostrados en la Figura 5.95.

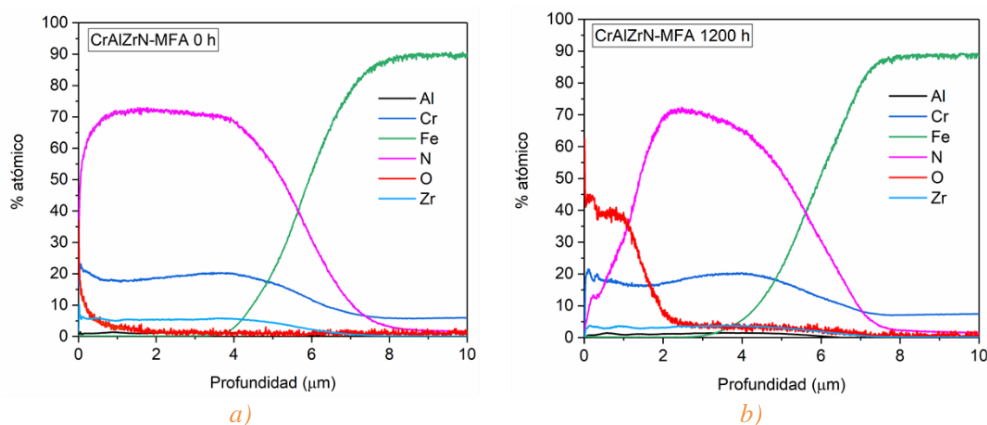


Figura 5.95. Perfiles de composición química obtenidos mediante GDOES de los recubrimientos CrAlZrN-MFA sobre P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Atendiendo a la señal de oxígeno (línea roja) se corrobora la presencia de una delgada capa de óxido en la superficie del recubrimiento tras la deposición (Figura 5.95 a), que además está enriquecida de cromo, al detectarse una mayor acumulación superficial de este elemento (línea azul oscura). Así como, tras 1200 h (Figura 5.95 b), se ha producido el crecimiento de esa capa en detrimento del espesor de parte del recubrimiento y que este, aparentemente intacto, según parecían indicar los análisis lineales de EDX, sí que muestra una ligera difusión del oxígeno en su interior (línea roja).

A continuación, en la Figura 5.96 se muestran los difractogramas asociados a la muestra de CrAlZrN-MFA sin oxidar y oxidada, para relacionar las fases cristalinas presentes en cada una de ellas y su evolución durante la oxidación con la estabilidad térmica del recubrimiento a lo largo del ensayo.

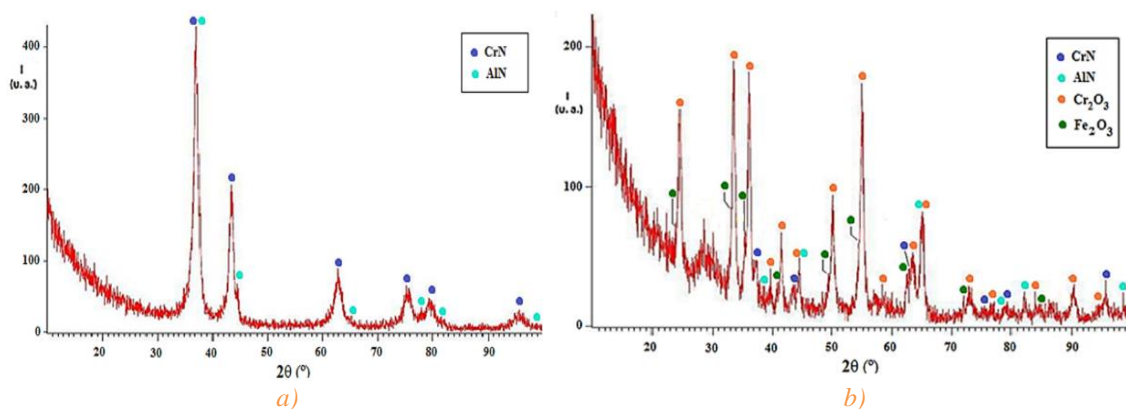


Figura 5.96. Difractogramas en incidencia rasante de los recubrimientos CrAlZrN-MFA depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

A pesar de la existencia de una fina capa de óxido superficial presente en los recubrimientos antes de su exposición a la atmósfera de vapor, el difractograma a tiempo 0 h no lo refleja (ver Figura 5.96 a), por lo que dicho óxido no es cristalino o bien se encuentra en una concentración muy baja que no es detectable. Los máximos de difracción que se observan corresponden al CrN y al h-AlN.

Después de 1200 h, el difractograma de la Figura 5.96 b muestra esas mismas especies, pero también picos adicionales correspondientes al Cr_2O_3 y al Fe_2O_3 . Atendiendo al perfil composicional por GDOES, la capa de Cr_2O_3 se ha generado en la zona más superficial, mientras que la capa de Fe_2O_3 se encuentra en la intercara recubrimiento/sustrato, ya que el oxígeno no ha visto impedida la difusión hacia el interior hasta reaccionar con el hierro del sustrato. Esta última apreciación es determinante para poder afirmar que el recubrimiento de CrAlZrN-MFA no tiene carácter protector en estas condiciones de ensayo, al dejar difundir oxígeno procedente de la atmósfera hasta el sustrato. Su mecanismo de oxidación queda reflejado en el esquema de la Figura 5.97.

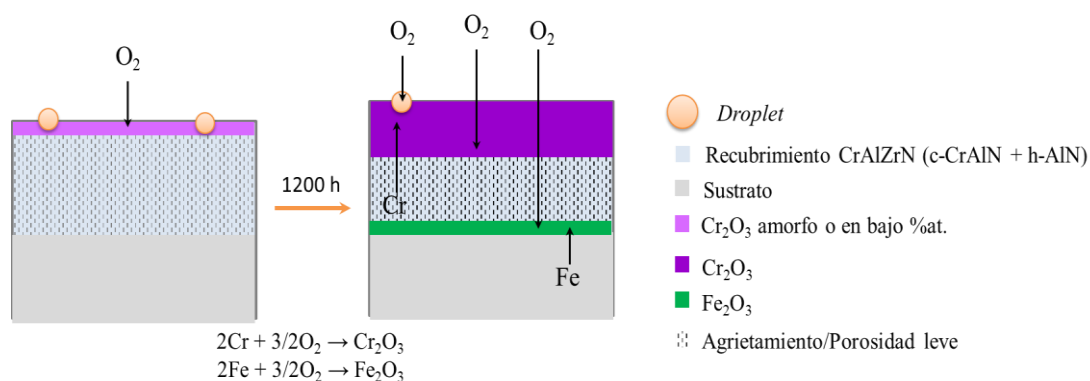


Figura 5.97. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos CrAlZrN-MFA depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

CrAlZrN-MFB

Teniendo en cuenta las conclusiones extraídas del estudio realizado sobre el recubrimiento CrAlZrN-MFA, se procedió al estudio del papel del incremento en la concentración del Zr, de un 3%at. a un 5%at., manteniendo la relación Cr/Al próxima a 1, que parece ser lo más acertado cuando de resistencia a la oxidación se trata. Únicamente observando los resultados gravimétricos es suficiente para afirmar que este recubrimiento no se ha comportado adecuadamente. Sin embargo, para poder entender el por qué y ahondar en los mecanismos de fallo de estos recubrimientos, a continuación, se muestran los resultados obtenidos gracias a las técnicas de caracterización utilizadas con anterioridad.

Las micrografías de SEM-EDX de la superficie del recubrimiento (Figura 5.98) exhiben extensas delaminaciones incluso antes de ser expuesto a la atmósfera de oxidación, midiéndose elevadas concentraciones de hierro en superficie debido al limitado espesor del mismo. El recubrimiento que aún está adherido al sustrato se desprende dejando el sustrato al descubierto tras las 1200 h de oxidación, a tenor del análisis EDX realizado sobre la superficie que solo muestra oxígeno y hierro.

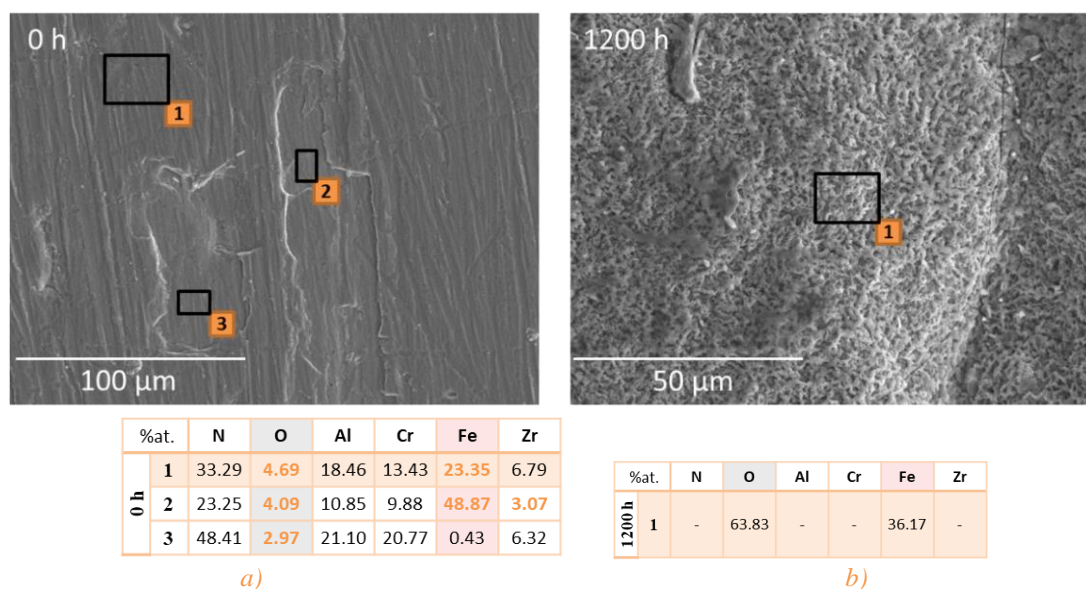


Figura 5.98. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos CrAlZrN-MFB depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías

En la Figura 5.99 se pueden ver las secciones transversales de las probetas antes y después de la oxidación. Antes de la oxidación, se aprecia un recubrimiento discontinuo

con numerosas grietas tanto paralelas como perpendiculares a la interfaz sustrato/recubrimiento.

Las grietas paralelas perfilan dos capas, donde la externa corresponde al recubrimiento CrAlZrN-MFB según los análisis químicos ([análisis 1](#)) con un cierto grado de oxidación. La capa interna está constituida mayoritariamente por hierro (79.09%) ([análisis 2](#)). Como era de prever, tras 1200 h de oxidación, no hay restos del recubrimiento y el sustrato se ha oxidado, prácticamente como si no hubiera estado recubierto.

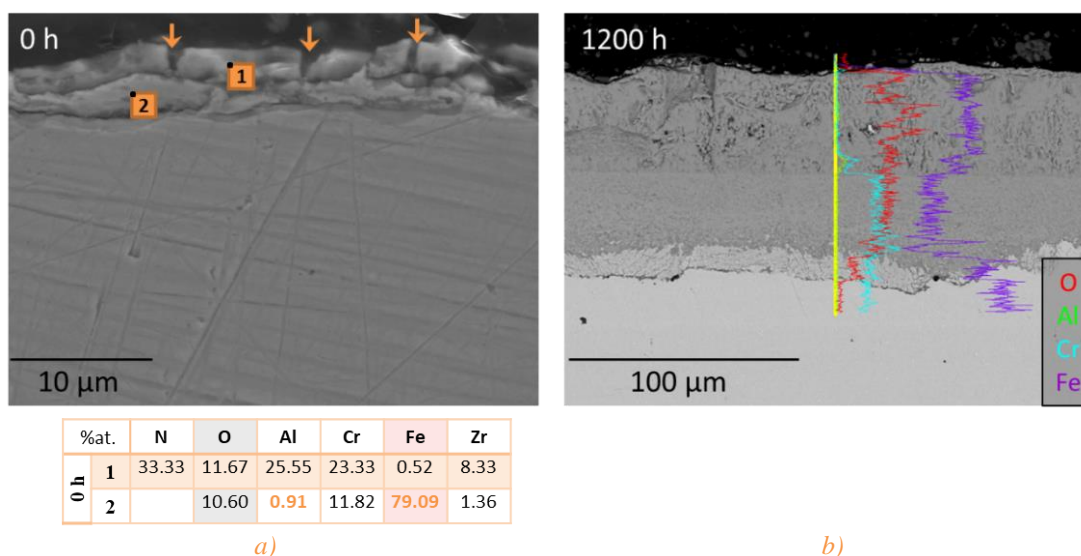


Figura 5.99. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos CrAlZrN-MFB depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P600, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tabla composicional y análisis lineal por EDX indicados en las micrografías.

Teniendo en cuenta que se trata de un recubrimiento fallido desde su deposición se prescindió realizar caracterizaciones posteriores. El mecanismo de degradación observado es el mostrado en la Figura 5.100.

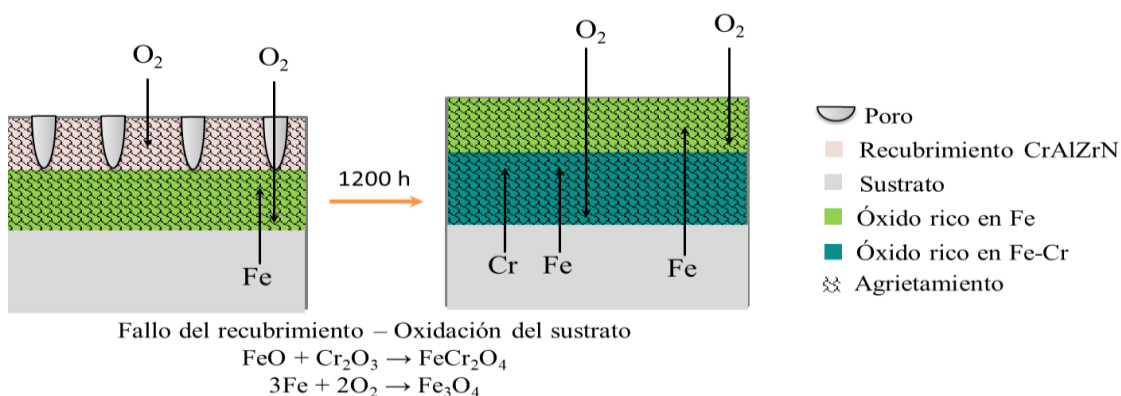


Figura 5.100. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos CrAlZrN-MFB depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

5.3. Recubrimientos de CrN/NbN

En el diseño de este último bloque de recubrimientos, se pretendió aunar dos de los conceptos clave que se han estudiado en los dos bloques anteriores. Del primer bloque, correspondiente a los recubrimientos base CrAlSiN, se ha tomado la idea de depositar un recubrimiento con arquitectura en superred, cuya base del sistema sea CrN/MN.

La elección de ese metal, M, se ha extraído de los dos bloques anteriores, por un lado, el papel protector del niobio se halla en la generación de óxidos que sean capaces de resistir o retardar los fenómenos interdifusionales entre las especies de la atmósfera y las del sustrato. Por otro lado, y fijándonos en la base del segundo bloque de recubrimientos, este elemento posee un radio atómico (r.a. Nb=1.34 Å) superior al del cromo (r.a. Cr=1.19 Å) [221].

Para esta elección también se ha tenido en cuenta la revisión bibliográfica realizada en el capítulo 2, donde se ha visto que la formación de recubrimientos de base nitruro con ese elemento han reportado muy buenos resultados desde el punto de vista tribológico y mecánico. Por ello se ha querido evaluar su comportamiento frente a la resistencia a la oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar, así como el papel de la preparación superficial del sustrato y el efecto de la concentración de niobio en el recubrimiento.

Para ello, se han depositado tres recubrimientos de CrN/NbN, mediante la variante del MS conocida como HiPIMS acoplada a la DC en modo desbalanceado (*unbalanced mode*, UBM). La técnica de HiPIMS combina las principales ventajas de las otras dos técnicas empleadas en esta Tesis Doctoral, la CAE y el MS convencional, como ya se explicó en la introducción. Es decir, permite obtener, mediante pulsos de alta energía, un plasma de alta ionización y la ausencia de *droplets*. Ya que por sí sola reporta bajas tasas de deposición, se optó por emplear dos de los cátodos en modo UBM. Esta configuración superpone un segundo campo magnético, que, por un lado, confina los electrones más energéticos, ensanchando el plasma hasta las proximidades del sustrato y, por otro lado, aumenta el número de colisiones entre las partículas que componen el plasma [125, 159].

Para estudiar el rol de la preparación superficial, dos de los recubrimientos se han depositado sobre probetas de P92 con un acabado superficial hasta una granulometría P46, pero para la preparación del tercero se desbastó hasta P1200. Con el fin de estudiar

al mismo tiempo el efecto de la concentración de niobio, se diseñaron de tal manera que el primero de ellos, con un acabado superficial más grosero, tuviera un menor contenido de niobio y que los otros dos, preparados superficialmente hasta P46 y P1200, tuvieran el doble de niobio, manteniendo en todos los casos la relación N/Cr. La Tabla 5.7 recoge la relación de sistemas bajo estudio junto a las condiciones consideradas durante el proceso de deposición.

Tabla 5.7. Relación de recubrimientos superred de CrN/NbN y sus diferencias.

	Preparación superficial	Naturaleza y potencia de los cátodos (W)			
		C1-HiPIMS	C2-UBM	C3-HiPIMS	C4-UBM
CrN/NbN-GB	P46 ($\phi=370\text{ }\mu\text{m}$)	Nb (1500)	Nb (1500)	Cr (3000)	Cr (3000)
CrN/NbN-GA		Nb (3000)	Nb (3000)		
CrN/NbN-FA	P1200 ($\phi=15.3\text{ }\mu\text{m}$)				

donde la nomenclatura empleada para la codificación de cada uno de los recubrimientos de CrN/NbN ha sido para la preparación superficial, G=grosero (P46) y F=fino (P1200), y para el contenido de niobio , B=bajo y A=alto.

La Tabla 5.8 recoge la composición elemental analizada por EDX de los tres recubrimientos de CrN/NbN, así como el espesor de la bicapa (Λ) y el espesor total del recubrimiento (e). La Figura 5.101 esquematiza la arquitectura, que es la misma en ambos, y la diferencia en el espesor de la bicapa de los recubrimientos CrN/NbN bajo estudio.

Tabla 5.8. Composición elemental analizada por EDX de los recubrimientos superred de CrN/NbN, junto a los espesores obtenidos tras la deposición.

	PVD	%at.			$\frac{N}{Cr}$	Λ (nm)	e (μm)
		N	Cr	Nb			
CrN/NbN-GB	HiPIMS-UBM	57.96	29.87	12.17	1.9	2.9	10.2
CrN/NbN-GA		51.38	26.17	22.45	1.9	1.9	10.1
CrN/NbN-FA		51.38	26.17	22.45	1.9	1.9	6.0

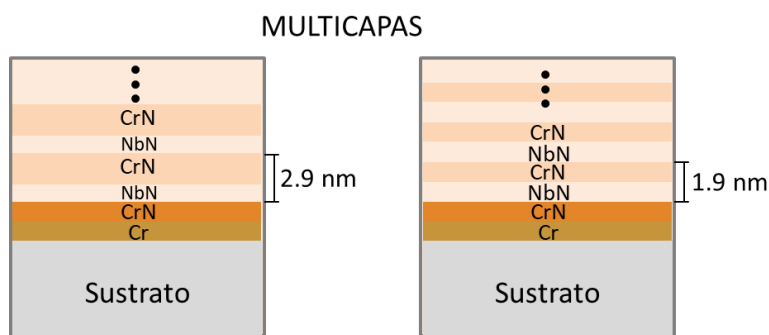


Figura 5.101. Esquema de las diferentes arquitecturas de los recubrimientos superred de CrN/NbN.

5.3.1. Simulaciones termodinámicas

En este último bloque también se han realizado simulaciones termodinámicas de los tres sistemas de recubrimientos de este bloque, para tratar de predecir las fases sólidas y volátiles que puedan generarse durante la exposición de este tipo de recubrimientos a la atmósfera de oxidación.

Como estas simulaciones termodinámicas no están influenciadas por la preparación superficial de los sustratos, únicamente se han utilizado como datos iniciales las dos composiciones diferentes obtenidas por EDX.

En la Figura 5.102 se recoge para cada uno de los recubrimientos la relación de fases que son estables en el rango de los 550-750°C y sus proporciones a las condiciones de vapor del ensayo en laboratorio (650°C y 1 bar).

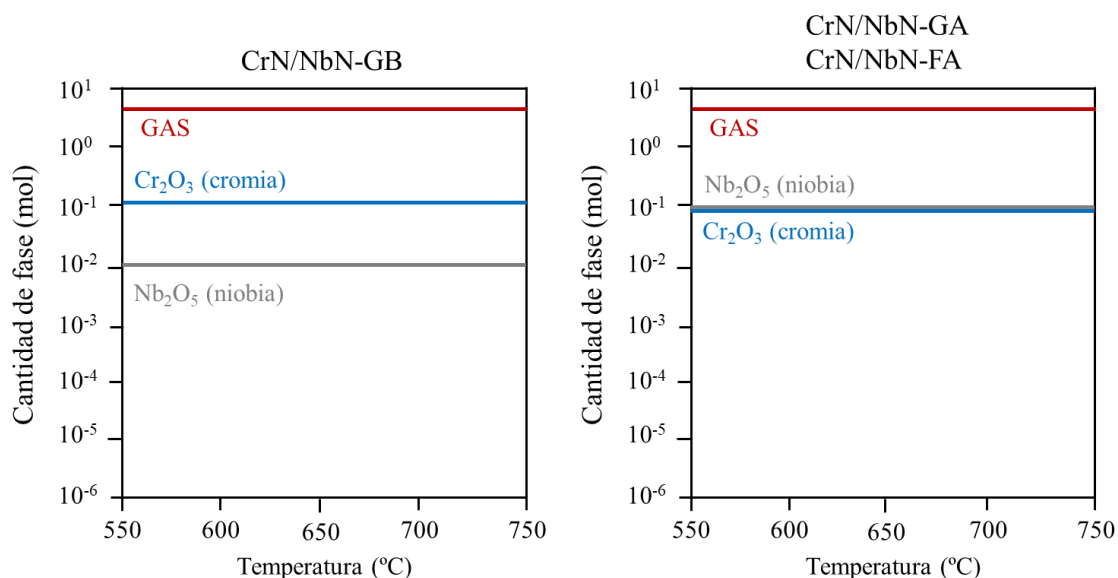


Figura 5.102. Fases termodinámicamente estables durante el proceso de oxidación en 100% vapor de agua a 550-750°C y 1 bar de los recubrimientos superred de CrN/NbN.

Para ambos recubrimientos las fases obtenidas son las mismas, aquella asociadas a los óxidos de los elementos metálicos que componen el recubrimiento, cromo y niobio: Cr₂O₃ (cromia) y el Nb₂O₅. Por la bibliografía, se sabe que ese óxido de niobio es poroso, por lo que de tener lugar su formación se espera que proporcione una baja protección frente a la oxidación. Además, se suele asociar su presencia con el inicio de mecanismos de delaminación de las capas de óxido superficiales formadas (*breakway*) [320].

En la Figura 5.103 se muestran los componentes de la fase GAS, que son comunes a los tres recubrimientos de CrN/NbN, en el rango de temperaturas dado. A 650°C, no se

han formado fases volátiles con los elementos metálicos del recubrimiento, por lo que en un principio los mecanismos de degradación asociados a estos recubrimientos no van a estar ligados a la formación de compuestos volátiles.

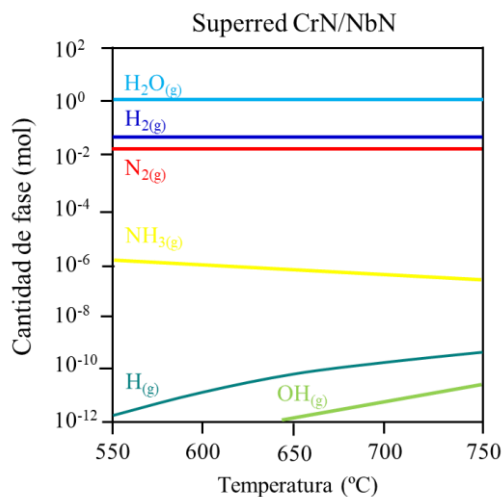


Figura 5.103. Fracción de los constituyentes de la fase GAS termodinámicamente estables durante el proceso de oxidación en 100% vapor de agua a 550-750°C y 1 bar de los recubrimientos superred de CrN/NbN.

5.3.2. Gravimetría e inspección visual

La Figura 5.104 muestra la curva gravimétrica descrita por el acero P92 sin recubrir y recubierto por los distintos recubrimientos en estructura superred de CrN/NbN a lo largo del proceso de oxidación, que ha tenido una duración total de 2000 h. El procedimiento seguido, así como las condiciones de ensayo, no se han variado respecto al resto de recubrimientos expuestos anteriormente.

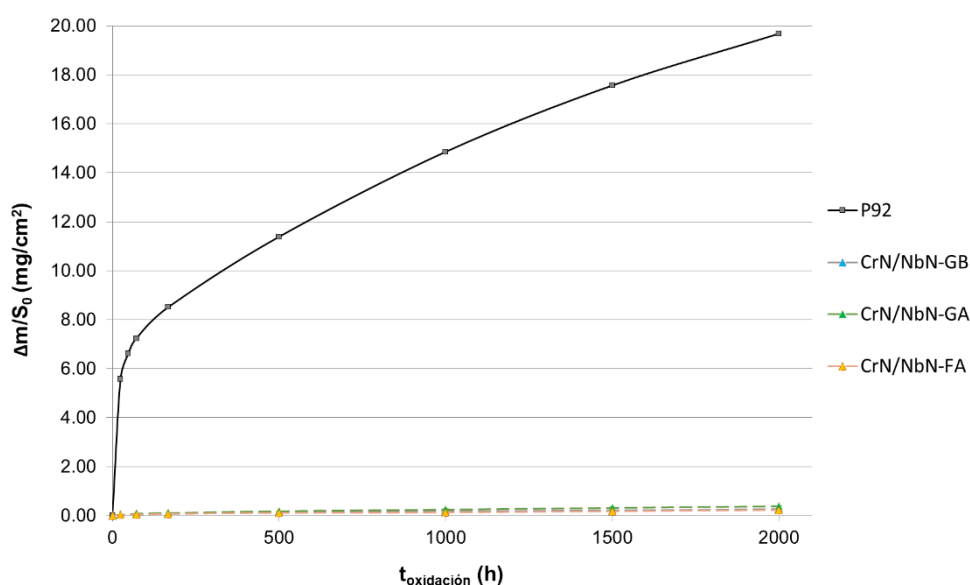


Figura 5.104. Curva gravimétrica del sustrato desnudo y recubierto por los recubrimientos superred de CrN/NbN en función del tiempo de oxidación a 650°C y 1 bar en atmósfera 100% vapor de agua.

La cinética de oxidación de los recubrimientos revela una gran mejora en la resistencia frente a la oxidación del acero P92 (curva negra), que presenta un valor de ganancia máxima de casi 20 mg/cm², mientras que con los recubrimientos base CrN/NbN, la ganancia máxima registrada tras las 2000 h de oxidación es máximo 0.40 mg/cm². Dado que debido a la diferencia de escalas entre las ganancias de masa del sustrato desnudo y recubierto, la Figura 5.105 muestra con más detalle el rango de ganancias de las probetas recubiertas.

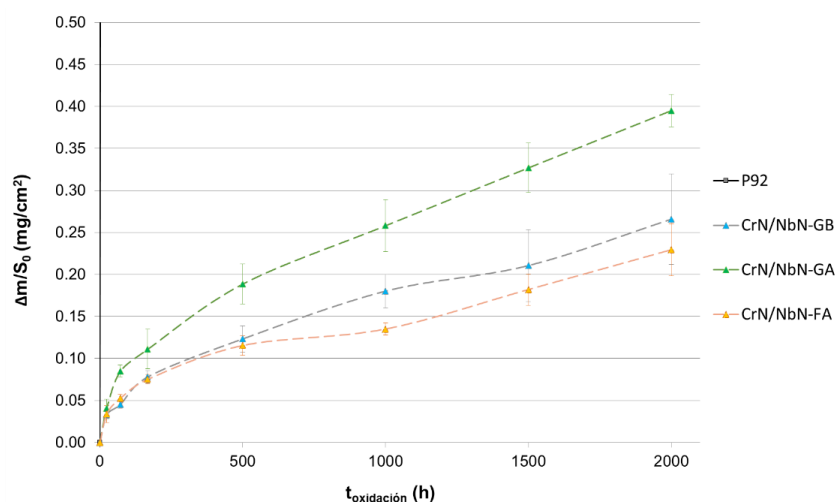


Figura 5.105. Curva gravimétrica del sustrato recubierto por las superredes de CrN/NbN con ganancia <0.50mg/cm² en función del tiempo de oxidación a 650°C y 1 bar en atmósfera 100% vapor de agua.

Centrándonos únicamente en la gráfica donde se recoge la respuesta gravimétrica de las muestras recubiertas, puede verse que aquellas que han reportado mayores valores de ganancia de masa por unidad de superficie han sido los recubrimientos de CrN/NbN-GA (curva verde), es decir las muestras recubiertas sobre las probetas de acero P92 con un acabado más grosero (hasta P46) y un mayor contenido de niobio, cuya máxima ganancia ha sido de 0.40 mg/cm². Por debajo de ellas, con un valor máximo de 0.27 mg/cm², se disponen los recubrimientos de CrN/NbN-GB (curva gris). Finalmente, los que menor ganancia han registrado al final del ensayo han sido los recubrimientos depositados sobre el sustrato preparado hasta P1200 y con alto contenido de niobio (CrN/NbN-FA; curva naranja). Por lo que todo parece indicar que una preparación del sustrato más fina tiene una cierta repercusión positiva en la cinética de oxidación. Sin embargo, el rol del contenido de niobio no parece estar tan claro, únicamente atendiendo a los resultados obtenidos de la gravimetría.

Analizando las curvas gravimétricas de la Figura 5.105, algunos sistemas de recubrimientos han sufrido ligeras pérdidas de peso o ganancias durante las primeras

horas de ensayo e incluso hasta las 1000 h, como en el caso de los recubrimientos CrN/NbN-FA, que se desvían de la tendencia de los puntos de medida adyacentes.

La Figura 5.106 recoge el aspecto visual del cada una de las probetas evaluadas en este bloque a distintos tiempos de oxidación.

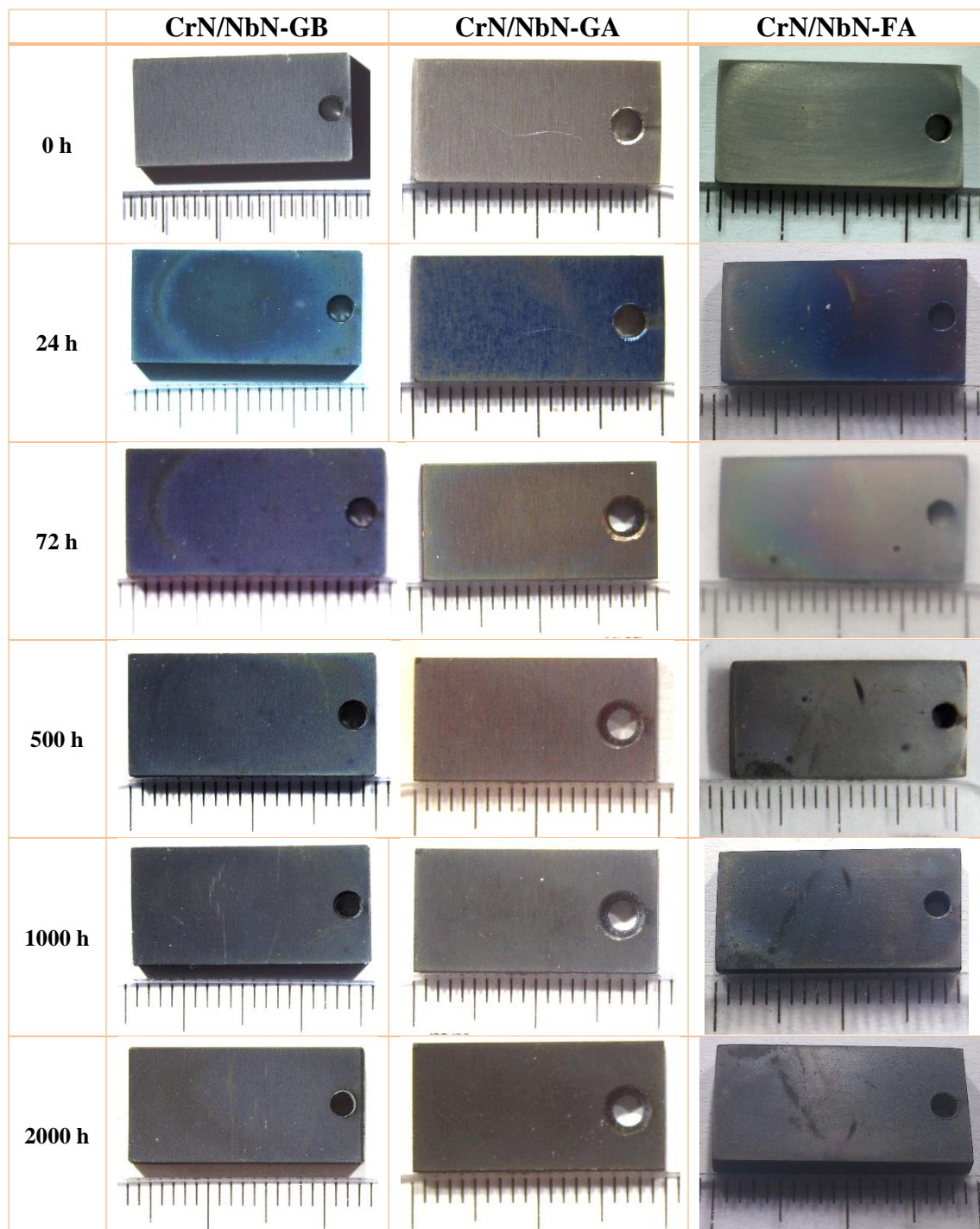


Figura 5.106. Evaluación visual con lupa estereoscópica de los recubrimientos superred de CrN/NbN tras la deposición y tras diferentes horas de oxidación en atmósfera de vapor de agua 100% a 650°C y 1 bar (escala en mm).

El aspecto inicial de las muestras en cuanto a coloración es bastante diferente: las muestras de CrN/NbN-GB tienen color grisáceo, las CrN/NbN-GA pardo y CrN/NbN-FA dorado. Sin embargo, tras las primeras 24 h, todas las muestras tienden a tornar a tonalidades azules, que únicamente se mantienen a lo largo del ensayo de oxidación para el recubrimiento con menor contenido de niobio (CrN/NbN-GB). Las otras dos muestras tras las 72 h exhiben una coloración irisada, para finalmente, tras las 2000 h acabar con una coloración parda, para el CrN/NbN-GA, o más azuladas en el caso del CrN/NbN-FA. Este último sistema aparte de cambios generales de color, también mostró ciertas marcas locales de tonalidad oscura en su superficie tras las 72 h y que aumentan en número tras 500 h. En este caso, no se pueden extraer conclusiones relevantes acerca de su aspecto que ayuden a comprender lo mostrado en las curvas gravimétricas.

Para finalizar esta sección es importante comentar respecto a los resultados gravimétricos, que, a pesar de esas pequeñas diferencias de ganancia de masa, todos los sistemas recubiertos siguen prácticamente la misma tendencia cinética, adaptándose a una curva parabólica. Este hecho sugiere que el factor cinético más determinante durante el proceso oxidativo de los recubrimientos es la difusión. Como se explicó en el procedimiento experimental, la ley parabólica normalmente está asociada a la generación de capas protectoras que dificultan los procesos difusionales limitando la ganancia en peso registrada.

5.3.3. Caracterización morfológica y estructural

Para poder ahondar en ese fenómeno, a continuación, se van a exponer y a analizar los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización: SEM-EDX y XRD, con el fin de comprender el efecto de la preparación superficial y del contenido de niobio en los recubrimientos superred CrN/NbN. Los resultados van a ser expuestos en el mismo orden en el que aparecen en la primera tabla de este bloque (Tabla 5.7).

CrN/NbN-GB

En la Figura 5.107 se muestran las micrografías de la superficie del recubrimiento designado CrN/NbN-GB tras su deposición sobre probetas de P92 con un acabado superficial a P46 y al finalizar los ensayos de oxidación (2000 h) en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar. Ambas micrografías fueron analizadas por SEM-EDX. De todos los sistemas evaluados en este bloque este es el que menor cantidad de niobio posee en su composición (12.17%at.), pero el que mayor espesor de bicapa presenta (2.9 nm).

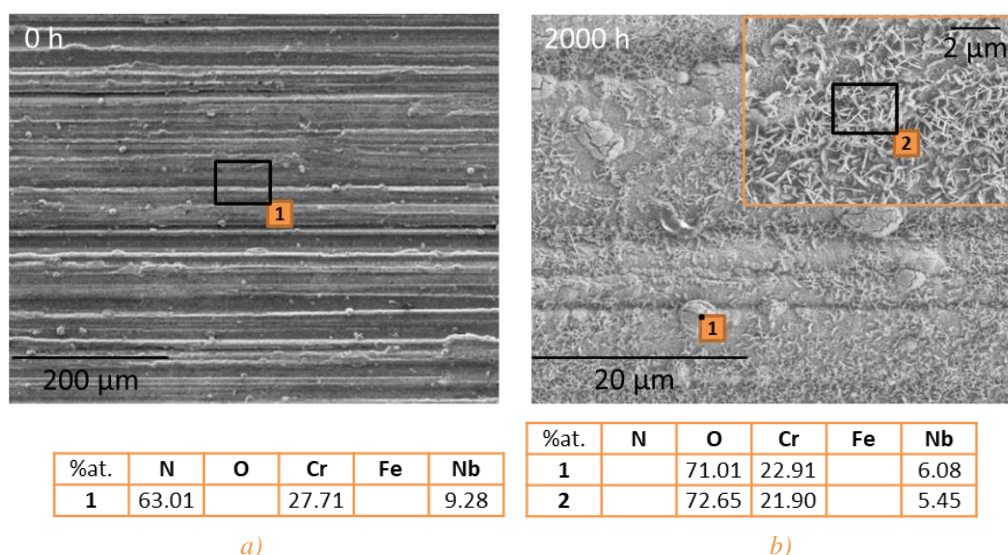


Figura 5.107. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos superred CrN/NbN-GB depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P46, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

Tras la deposición (Figura 5.107 a), el recubrimiento sigue la topografía del sustrato y se ha adaptado a las marcas procedentes del rectificado, las cuales se disponen en la misma dirección y se marcan mucho más que aquellas muestras que se han sometido a un tratamiento de desbaste, debido a que la preparación superficial fue realizada con una muela abrasiva hasta una granulometría P46. A pesar de ello, no se han encontrado zonas donde el recubrimiento se haya desconchado dejando el sustrato expuesto, mostrando el análisis por EDX únicamente los elementos que componen el recubrimiento.

Además, en comparación con las muestras anteriores, que han sido depositadas por CAE u otras técnicas de MS, las que han empleado como fuente la variante HiPIMS han visto reducidos drásticamente el número de *droplets* y el tamaño de estos ($\sim 5 \mu\text{m}$).

Tras los ensayos de oxidación (Figura 5.107 b), el aspecto de la superficie ha cambiado drásticamente, observándose nódulos aciculares y grietas en la superficie de los *droplets*. Se realizaron análisis por EDX en las zonas marcadas en las micrografías de SEM (Figura 5.107) y en ambas los resultados obtenidos de composición fueron comparables. La superficie se ha oxidado completamente, aunque no hay indicios de que el hierro haya difundido, o al menos no lo suficiente para ser detectado.

A continuación, se van a analizar las imágenes de las secciones transversales de ambas muestras, sin oxidar y oxidada, expuestas en la Figura 5.108.

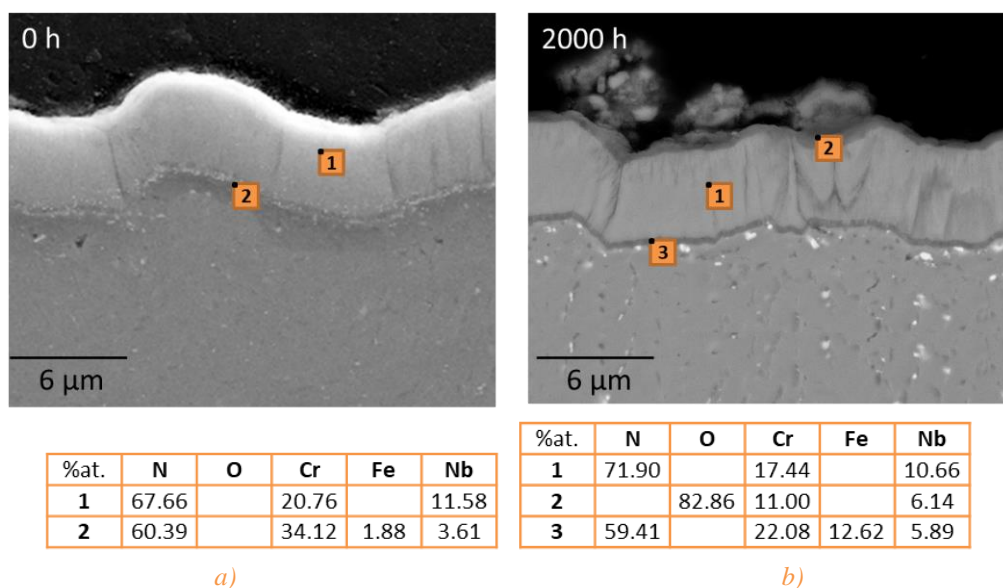


Figura 5.108. Micrográficas por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos superred CrN/NbN-GB depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P46, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrográficas.

Debido a la rugosidad superficial previa a la deposición (Figura 5.108 a) el recubrimiento se ha amoldado a la topografía de la superficie manteniendo un espesor muy homogéneo (10.2 μm), pero también ha generado pliegues, que se corresponden con las líneas de tonalidad más oscura presentes dentro del recubrimiento y que son perpendiculares a la superficie de este. Además, también se puede apreciar la capa de anclaje entre el recubrimiento y el sustrato, (análisis 2) con mayor concentración de Cr que en el recubrimiento. En este análisis también se encuentran pequeñas concentraciones de niobio y de hierro, que pueden ser debidos a la rugosidad de la superficie y al nivel de penetración de electrones para liberar los rayos X emitidos por la muestra.

Tras 2000 h de oxidación (Figura 5.108 b), la micrografía de la sección transversal y el correspondiente análisis por EDX realizado en la capa oscura superior (análisis 1) corroboran lo hallado en los análisis químicos efectuados en superficie, que la superficie del recubrimiento se ha oxidado completamente, pero el hierro no ha difundido a través de la intercara sustrato/recubrimiento.

Con el fin de conocer las fases cristalinas presentes tras la deposición y su evolución a lo largo del ensayo, la Figura 5.109 muestra los difractogramas obtenidos en incidencia normal (Bragg-Brentano) para cada uno de ellos.

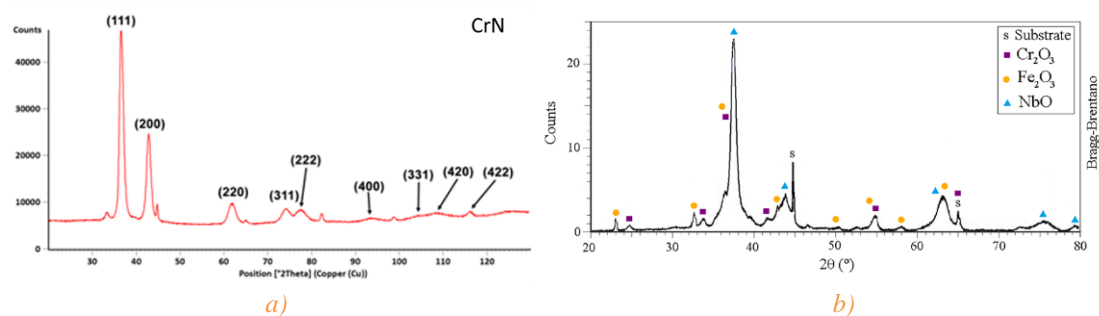


Figura 5.109. Difractogramas en incidencia rasante de los recubrimientos superred CrN/NbN-GB depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P46, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Tras la deposición (Figura 5.109 a), únicamente se han encontrado picos asociados al CrN, cuya dirección de crecimiento preferencial es (111). Sin embargo, tras someter las muestras al proceso de oxidación (Figura 5.109 b) aparecen también picos correspondientes a los óxidos de cromo y niobio. En el caso del óxido de niobio, se encuentran máximos de difracción del NbO en lugar del Nb₂O₅, que predecían las simulaciones termodinámicas por ser el más estable. Este óxido es mucho más protector que el Nb₂O₅, que suele ser poroso a la difusión de elementos de pequeño tamaño como el oxígeno [370]. Por lo que este hecho, junto a la presencia de Cr₂O₃ superficial, dota al recubrimiento de una mayor protección frente a la oxidación. Por tanto, en este caso, la tendencia parabólica observada en las curvas gravimétricas sí se asocia a un recubrimiento con carácter protector. En la Figura 5.110 se esquematiza el mecanismo de protección explicado.

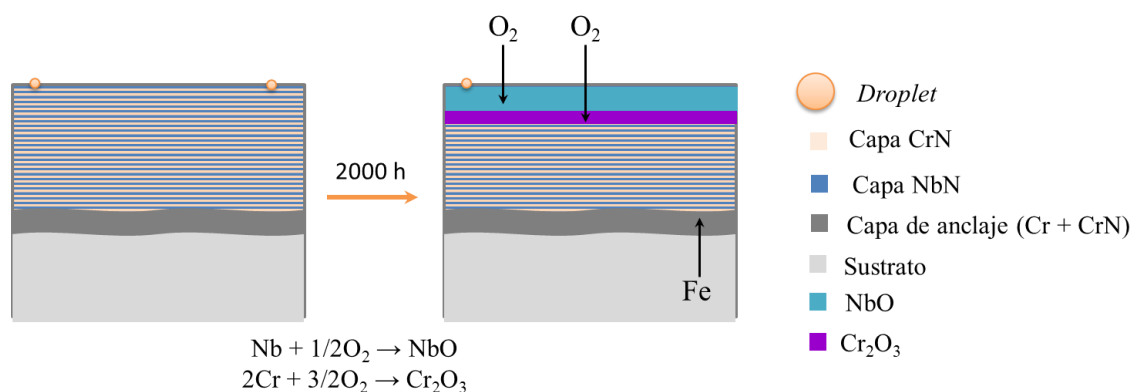


Figura 5.110. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos superred CrN/NbN-GB depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

CrN/NbN-GA

Considerando los buenos resultados mostrados por el recubrimiento anterior (CrN/NbN-GB), se decidió mantener la misma preparación superficial aplicada al

sustrato (hasta P46), pero aumentar la proporción de niobio en la composición, para así poder comprender cómo afecta su incremento en la resistencia a la oxidación.

Para ello se ha comenzado observando la morfología y la composición de la superficie de dichas muestras recubiertas por CrN/NbN-GA, antes y después de ser expuestos al medio de oxidación (ver Figura 5.111).

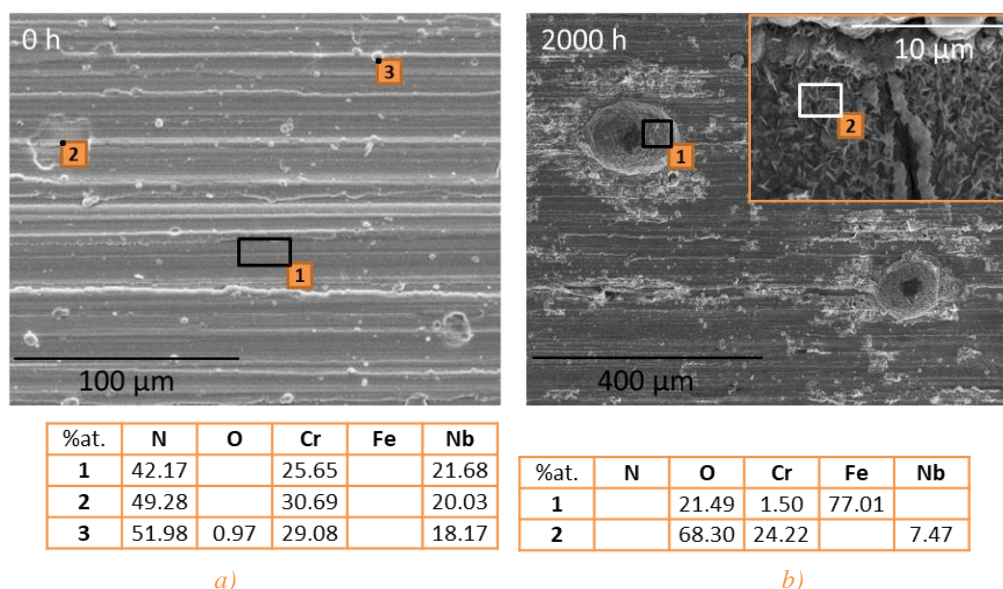


Figura 5.111. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos superred CrN/NbN-GA depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P46, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

En la micrografía de la izquierda, correspondiente a la superficie de la muestra recubierta tras la deposición (Figura 5.111 a), se observan las mismas marcas procedentes del rectificado, pero en este recubrimiento sí que se han detectado zonas como la analizada en el análisis 2, donde el recubrimiento se ha desconchado. Esto puede deberse a la mayor concentración de niobio de este recubrimiento en comparación con los otros, que cause la suficiente inestabilidad estructural como para generar mayores tensiones superficiales que provoquen el agrietamiento y la posterior delaminación. Aun así, ese análisis no muestra hierro y su composición es muy parecida a la de la superficie libre de defectos (análisis 1), por lo que parece que la delaminación es superficial. Al analizar la composición de los *droplets* (análisis 3) se evidencia una ligera oxidación de estos, aun sin haber sido expuestos a la atmósfera de vapor a alta temperatura.

Tras 2000 h de oxidación, la imagen de la superficie del recubrimiento de la Figura 5.111 b muestra el crecimiento de nódulos de gran tamaño ($\phi > 100 \mu\text{m}$), cuya composición es principalmente hierro (análisis 1), así como precipitados aciculares ricos en oxígeno,

cromo y niobio, que decoran toda la superficie de la probeta (análisis 2). Para poder vislumbrar el alcance del daño, en la Figura 5.112 se muestran las micrografías de la sección transversal de las muestras recubiertas por CrN/NbN-GA antes y después de ser expuestas a la atmósfera de vapor.

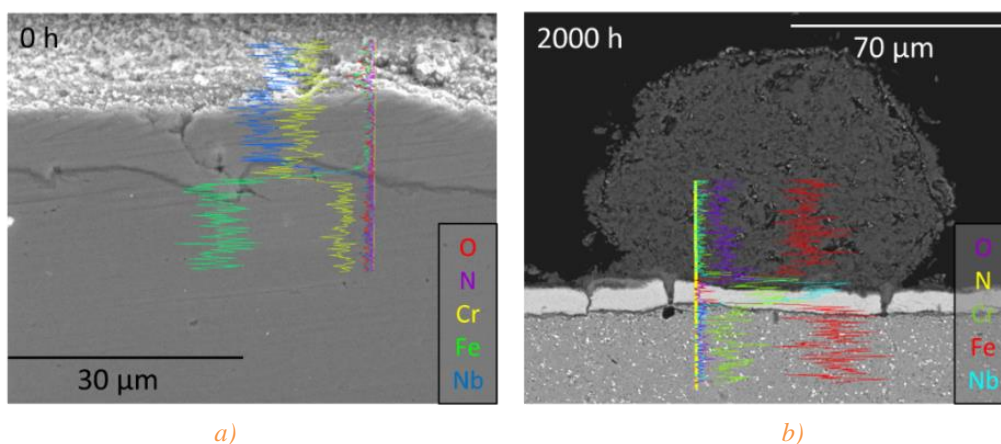


Figura 5.112. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos superalloy CrN/NbN-GA depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P46, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX indicados en las micrografías.

Tras 0 h (Figura 5.112 a) se muestra un recubrimiento con imperfecciones como la mostrada en la micrografía superior de la izquierda. El análisis lineal realizado por EDX no muestra la presencia de otras especies que no sean las correspondientes al recubrimiento.

Sin embargo, en la micrografía transversal tras las 2000 h de oxidación (Figura 5.112 b) se expone uno de esos nódulos de gran tamaño encontrados en las imágenes de la superficie, con composición que corresponden a óxidos de hierro. Estos óxidos crecen a partir de los canales que han surgido en diferentes puntos del recubrimiento, donde este se ha visto agrietado. Esto afianza más la idea de que el recubrimiento no ha resultado ser protector debido a la falta de integridad física mostradas por el recubrimiento y no a su composición.

Teniendo en cuenta la caracterización mostrada hasta el momento, resultó más sencillo la asignación de los máximos de difracción obtenidos para cada una de las muestras (sin oxidar y tras el ensayo de oxidación). Los correspondientes difractogramas son expuestos en la Figura 5.113.

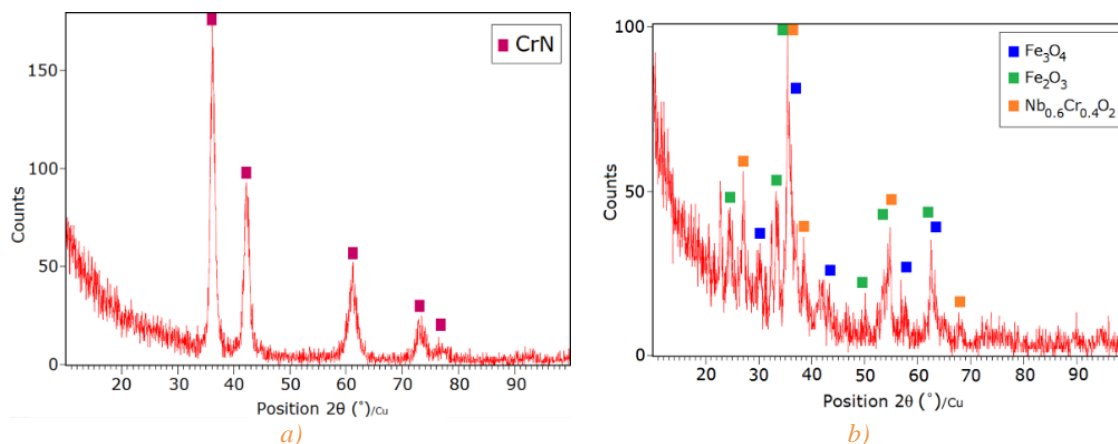


Figura 5.113. Difractogramas en incidencia rasante de los recubrimientos superred CrN/NbN-GA depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P46, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Los difractogramas muestran que inicialmente (Figura 5.113 a) el recubrimiento estaba compuesto por la fase cristalina del CrN, cuya dirección preferencial sigue siendo la misma que para el caso anterior, la (111). Por lo que el incremento de niobio en el interior de la red del CrN parece causar tensiones que causan la delaminación superficial y parcial del recubrimiento. Tras el ensayo de oxidación (Figura 5.113 b), las únicas fases cristalinas presentes son los óxidos de hierro, magnetita y hematita, procedentes de esos grandes nódulos y un óxido mixto de Nb-Cr.

Considerando todos los resultados obtenidos para este recubrimiento en superred CrN/NbN-GA, se puede decir que el incremento de la corriente aplicada a los cátodos de niobio para lograr alcanzar un mayor contenido de niobio, parece haber causado cierta tensión superficial y zonas donde el recubrimiento no ha sido homogéneo. Sin embargo, el aumento de la concentración de niobio en sí mismo no ha parecido afectar de una manera significativa al comportamiento de este recubrimiento durante la oxidación, ya que los análisis químicos efectuados en las zonas del recubrimiento tras el tratamiento térmico en atmósfera de vapor, donde no hay cavidades procedentes de los defectos iniciales no muestran la presencia de hierro y los difractogramas registran el desarrollo de un óxido mixto $\text{Nb}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_2$.

La Figura 5.114 incluye un esquema del mecanismo seguido por este recubrimiento en configuración superred.

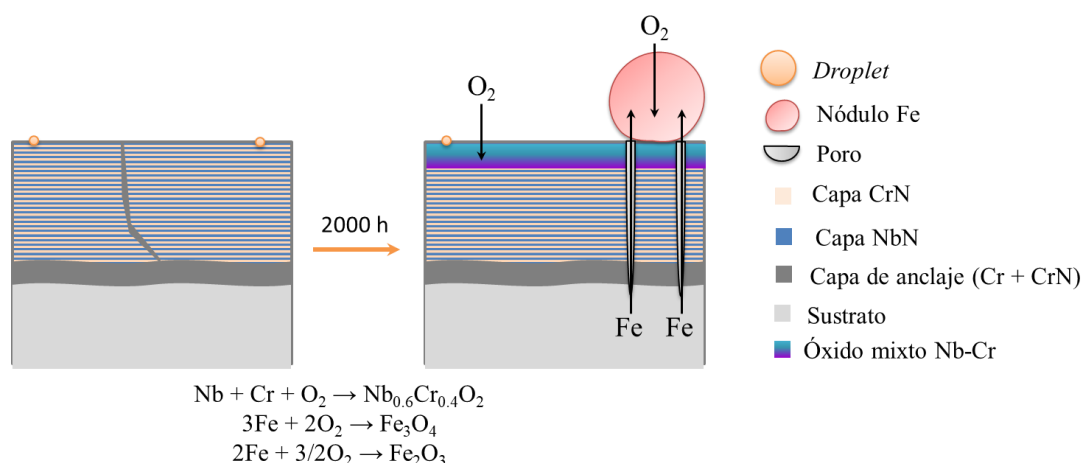


Figura 5.114. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos superred CrN/NbN-GA depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

CrN/NbN-FA

El último recubrimiento a evaluar en esta Tesis doctoral es el CrN/NbN-FA, que posee la misma concentración de niobio y el mismo espesor de bicapa que el recubrimiento anterior (CrN/NbN-GA), pero fue depositado sobre probetas de acero P92 con una preparación superficial más fina (P1200).

La Figura 5.115 recoge las micrografías de la superficie de este recubrimiento tras el proceso de deposición y tras las 2000 h de oxidación. Se señala en ambas micrografías donde se realizaron análisis puntuales mediante EDX.

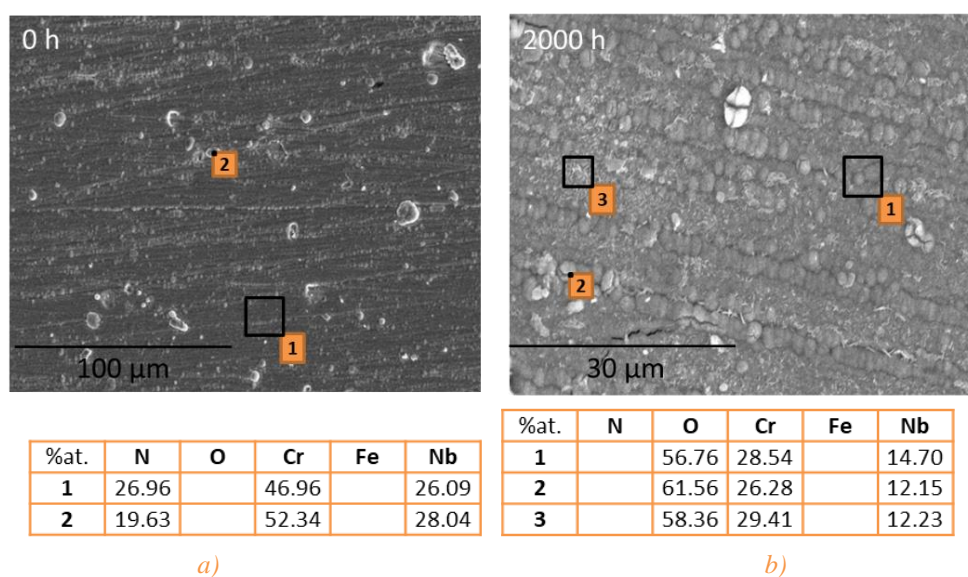


Figura 5.115. Micrografías por SEM de las superficies de los recubrimientos superred CrN/NbN-FA depositados sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial hasta P1200, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Tablas composicionales por EDX de los puntos indicados en las micrografías.

Al desbastar las probetas de acero P92 hasta un acabado superficial más fino antes de la deposición (Figura 5.115 a) se consigue una morfología del recubrimiento antes de ser oxidado (0 h) completamente diferente a la obtenida con un acabado más basto (hasta P46; Figura 5.107 a y Figura 5.111 a). Además, en estas probetas se han encontrado mayor cantidad de *droplets* que en las dos muestras anteriores, pero no se han visto desconchamientos en superficie, como sucedía en las probetas recubiertas por CrN/NbN-GA (misma corriente aplicada en la deposición). Por lo que una preparación más fina de la superficie hace que se acumulen menos tensiones y que se pueda incrementar la potencia aplicada a los cátodos, así como la cantidad de niobio, sin que esto afecte de manera negativa a la integridad del recubrimiento. La composición de la superficie libre de defectos (análisis 1) y la de los *droplets* (análisis 2) es muy semejante como indican los análisis puntuales realizados en esa micrografía.

Al acabar los ensayos de oxidación (2000 h; Figura 5.115 b), la superficie muestra el crecimiento de hileras de gránulos superficiales, que en algunos sufren agrietamiento en las zonas colindantes con la hilera adyacente. Además, toda la superficie refleja elevadas concentraciones de oxígeno (análisis 1-3), por lo que se deduce gracias a esos análisis por EDX, que ha tenido lugar el crecimiento de un óxido superficial rico en cromo y niobio.

Con el fin de elucidar si la preparación superficial más fina proporciona alguna mejora evidente, la Figura 5.116 muestra las micrografías de sus secciones transversales.

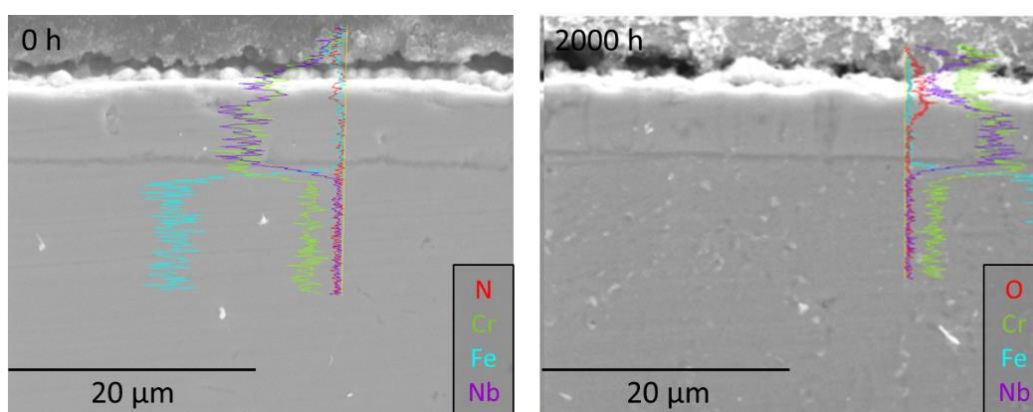


Figura 5.116. Micrografías por SEM de las secciones transversales de los recubrimientos superalloy CrN/NbN-FA depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial hasta P1200, tras a) 0 y b) 2000 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar; Análisis lineales por EDX indicados en las micrografías

En la Figura 5.116 a claramente se observa que la preparación superficial mejora la homogeneidad del recubrimiento y hace que no se generen pliegues ni tensiones que

puedan comprometer la capacidad protectora del recubrimiento. Al comparar ambas micrografías (Figura 5.116 a y b), se puede afirmar que el espesor del recubrimiento se mantiene tras las 2000 h. Sin embargo, al observar la variación composicional en el espesor del recubrimiento del oxígeno (línea roja en el análisis lineal por EDX) se corrobora que la superficie del recubrimiento se ha oxidado.

Finalmente, se muestran los difractogramas obtenidos señalando en la imagen las fases cristalinas asociadas a cada uno de los picos que aparecen (ver Figura 5.117).

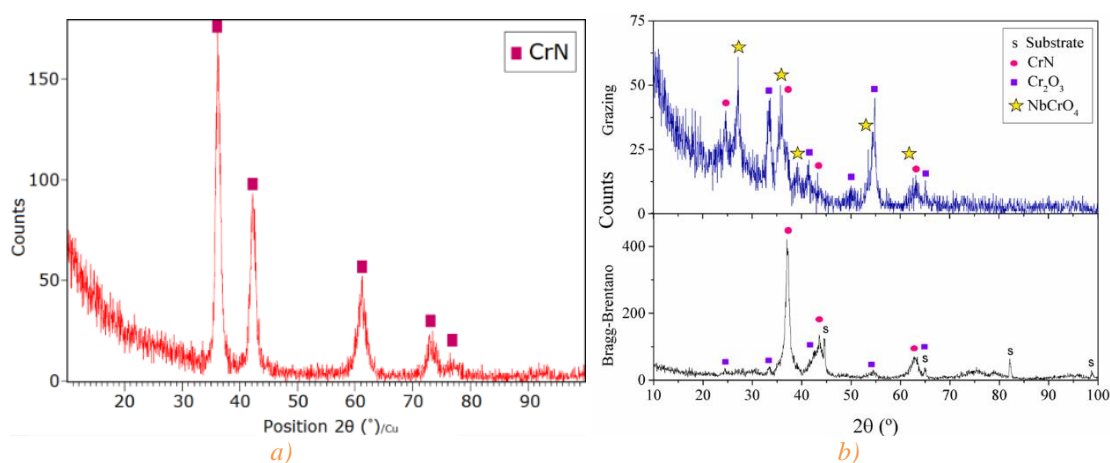


Figura 5.117. Difractogramas en incidencia rasante de los recubrimientos superred CrN/NbN-FA depositados sobre probetas de acero P92 con acabado superficial a P1200, tras a) 0 y b) 1200 h de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

Tras la deposición el recubrimiento posee CrN cristalino (Figura 5.117 a), que se mantiene estable a lo largo del período de oxidación (Figura 5.117 b). Además tras esta oxidación se desarrollan los óxidos Cr_2O_3 y NbCrO_4 . Este último compuesto parece ser más superficial, ya que únicamente es detectado por la geometría en incidencia rasante.

Por tanto este recubrimiento posee una mayor estabilidad térmica que los dos recubrimientos anteriores, cuyos sustratos fueron preparados superficialmente hasta P46, al mantenerse los máximos de difracción asociados al CrN y no transformarse en Cr_2N tras las 2000 h de oxidación. Además, la preparación superficial para este tipo de recubrimientos ha resultado clave para asegurar su buen funcionamiento como barrera físico-química frente a los procesos interdifusionales. El incremento de niobio en el recubrimiento ha ocasionado la formación de óxidos mixtos de Nb-Cr de diferente estequiometría ($\text{Nb}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_2$ en CrN/NbN-GA y NbCrO_4 en CrN/NbN-FA) que la encontrada a bajos porcentajes de este elemento (NbO), por lo que cabe pensar que sea más beneficioso mantener las concentraciones de niobio entorno al 12%.

La Figura 5.118 esquematiza el mecanismo que han seguido los recubrimientos superred CrN/NbN-FA.

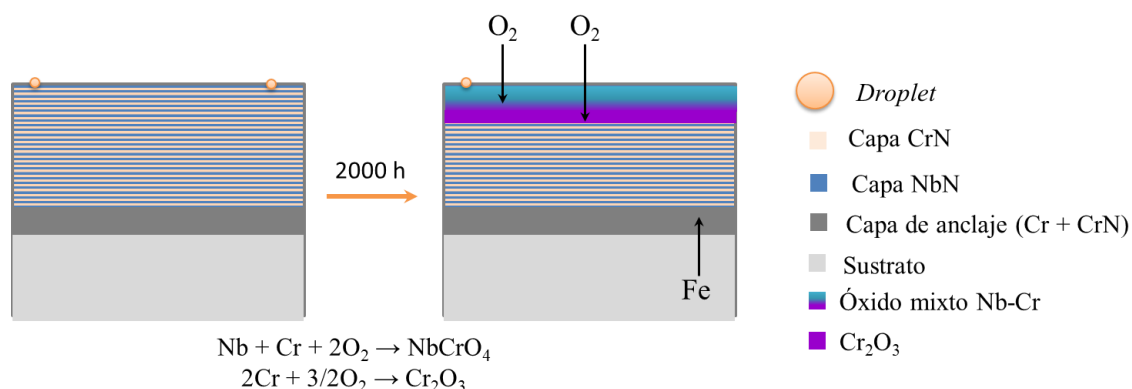


Figura 5.118. Esquema general del mecanismo seguido por los recubrimientos superred CrN/NbN-FA depositados sobre probetas de acero P92, en función de las horas de oxidación en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C y 1 bar.

5.4. Comparativa recubrimientos base CrN

En este subapartado se pretende comparar todos los resultados que se han obtenido durante la ejecución y desarrollo de esta Tesis Doctoral, pese a que la composición y arquitectura de los recubrimientos de cada uno de los bloques es distinta. La idea es finalizar con un concepto global, que nos permita discernir qué familia de recubrimientos ha logrado mostrar un mejor comportamiento frente a la oxidación en la atmósfera de vapor simulada (650°C y 1 bar).

De igual manera que se ha realizado en el análisis y la discusión de cada uno de esos bloques de recubrimientos, a continuación, se va a seguir exactamente el mismo esquema para que el seguimiento y la comparativa sean más sencillos.

5.4.1. Simulaciones termodinámicas

Primeramente, de las simulaciones termodinámicas realizadas con el programa Thermo-Calc bajo las mismas premisas se ha extraído que:

- * En todos ellos está favorecida la formación de los óxidos correspondientes a los elementos metálicos constituyentes en el recubrimiento. Además, todos tienen en común la formación del óxido protector por excelencia a elevadas temperaturas, que es la cromia (Cr₂O₃).
- * En el bloque de los recubrimientos CrAlSiN se ha podido ver que la cantidad de silicio delimita la termodinámica de la formación de alúmina (Al₂O₃), ya

que un contenido de silicio superior o igual al 13.78%at. o al menos un 30%at. de Cr y 4.73%at. de silicio hace que el silicio se incorpore en la red de la alúmina y la distorsione estructuralmente para dar lugar a la andalucita (Al_2SiO_5).

- * Para los recubrimientos de CrAlN dopados con elementos sustitucionales de gran tamaño (itrio y Zr) se ha visto que la formación de Cr_2O_3 limita la generación prioritaria de Al_2O_3 , pese a que las bases de datos termodinámicas indiquen que está más favorecida [366, 367]. Los óxidos de itrio y de circonio también son termodinámicamente estables a las condiciones de ensayo, pero aparecen en la misma o inferior proporción que la alúmina.
- * Para el último bloque compuesto por los recubrimientos con la superred de CrN/NbN, las simulaciones predijeron la formación de Nb_2O_5 , que según la bibliografía no es un óxido protector frente a la oxidación debido a su porosidad. Además, suele estar ligado al inicio de mecanismos de delaminación (*breakway*) [320].
- * En cuanto a las fases volátiles que componen la fase GAS a las condiciones de oxidación de esta Tesis, todos los recubrimientos mostraron las mismas especies. A concentraciones superiores a las partes por millón (ppm), las especies que se encuentran más favorecidas y en mayor proporción son las pertenecientes a la atmósfera de oxidación y al gas inerte N_2 . Dicho gas inerte procede principalmente de la corriente de gas empleada para la ejecución de los ensayos. Próximo a las partes por billón (ppb), la única especie volátil procedente de los elementos metálicos de los recubrimientos fue el hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{g})}$), pero únicamente en los dos primeros bloques de recubrimientos que sí contenían aluminio en su composición.

Ya que ese compuesto aparece a concentraciones muy bajas (ppb) y que experimentalmente no se ha evidenciado su formación a partir de Al_2O_3 hasta alcanzar temperaturas próximas a los 1300°C [91], es probable que no tenga un papel relevante en la posible degradación de los recubrimientos y que la volatilización de la capas de óxido ricas en aluminio no sea importante.

A priori, dichos resultados indicaban que los sistemas estudiados en los dos primeros bloques iban a tener un mejor comportamiento frente a las particulares

condiciones de oxidación a las que iban a ser expuestos que el recubrimiento CrN/NbN. Sin embargo, este último podría otorgar una mayor protección que las arquitecturas monocapa y multicapa, al haberse depositado en una estructura superred, que aporta una mayor resistencia a la propagación de grietas.

5.4.2. Gravimetría

Seguidamente, los resultados del estudio gravimétrico mostraron que todos los recubrimientos explorados, excepto el CrAlZrN-MFB, redujeron la cinética de oxidación del sustrato sin recubrir en al menos un orden de magnitud, como puede verse en la Figura 5.119, que recoge todos los sistemas evaluados.

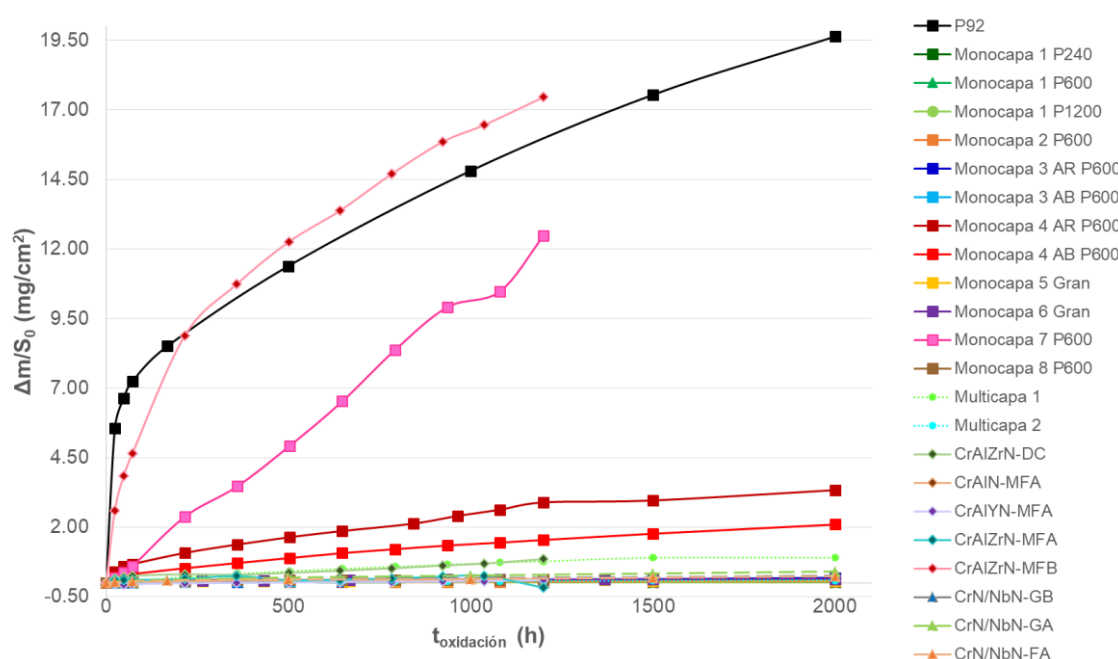


Figura 5.119. Curva gravimétrica del sustrato desnudo y recubierto por cada uno de los recubrimientos evaluados a lo largo de esta Tesis Doctoral, en función del tiempo de oxidación a 650°C y 1 bar en atmósfera 100% vapor de agua.

Observando en detenimiento las probetas recubiertas que han presentado menores valores de ganancia ($<1.00 \text{ mg/cm}^2$; Figura 5.120), se puede concluir que aquellas pertenecientes al primer bloque (CrAlSiN) son las que han manifestado una cinética de oxidación más lenta. No obstante, esas muestras evidenciaron un gran número de defectos superficiales tras la deposición, a causa de las limitaciones intrínsecas de las técnicas de deposición empleadas, que han sido asociadas a las ligeras variaciones en las ganancias de masa registradas a lo largo de todo el ensayo hasta las 2000 h.

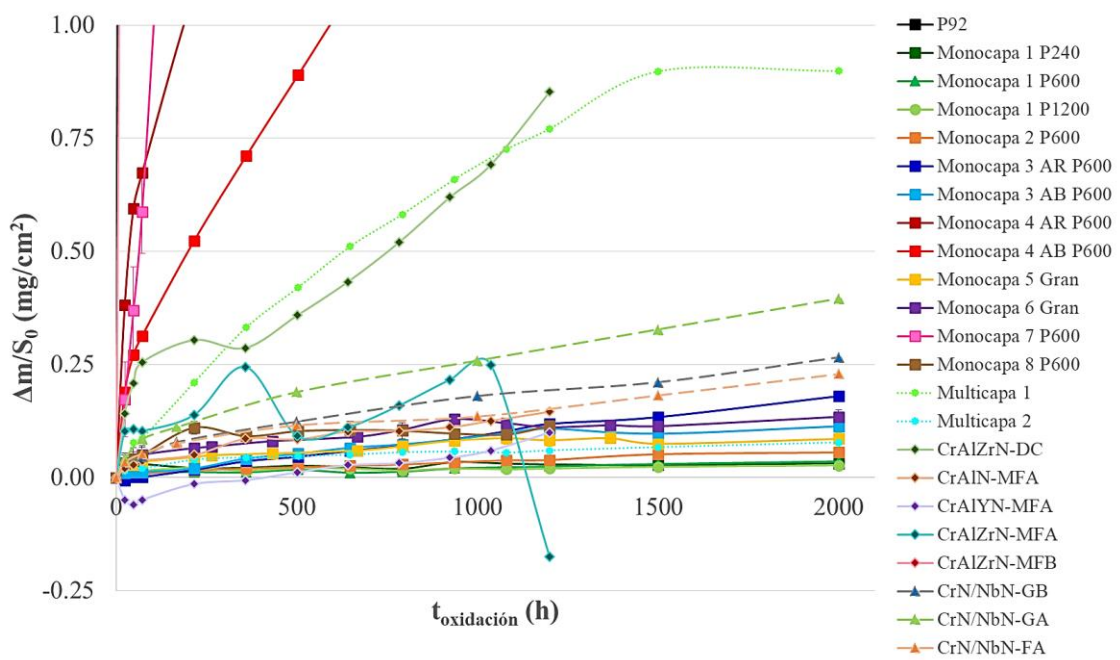


Figura 5.120. Curva gravimétrica del sustrato recubierto por cada uno de los recubrimientos con ganancia $<1.00\text{mg/cm}^2$ evaluados a lo largo de esta Tesis Doctoral, en función del tiempo de oxidación a 650°C y 1 bar en atmósfera 100% vapor de agua.

El mismo fenómeno tuvo lugar en las probetas recubiertas con $\text{CrAl}(\text{Y,Zr})\text{N}$, dado que la técnica de deposición empleada fue también la pulverización catódica con fuente de alimentación de corriente continua (MS-DC) o de media frecuencia (MS-MF). Por otro lado, como se puede ver en la curva gravimétrica, los recubrimientos de CrAlZrN no se comportaron bien frente al proceso de oxidación.

Por contra, los recubrimientos depositados por la variante HiPIMS de MS con el fin de reducir la cantidad de defectos superficiales, no mostraron esas características oscilaciones que se deben al desprendimiento de dichos defectos superficiales (*droplets*). Estos recubrimientos se adaptan a una cinética de oxidación parabólica (ec. 4.11), típica de los recubrimientos protectores a elevadas temperaturas.

$$\left(\frac{\Delta m}{S_0}\right)^2 = K_p t \quad (\text{ec. 4.11})$$

El que menor ganancia de masa registró tras 2000 h de oxidación en vapor de agua a 650°C y 1 bar de presión fue el CrN/NbN-FA , que se depositó sobre probetas de acero P92 con un acabado superficial más fino (hasta P1200) y a las que se añadió mayor cantidad de niobio, mediante el incremento de la corriente aplicada a los cátodos de niobio durante la deposición.

5.4.3. Caracterización morfológica y estructural

Las técnicas de caracterización principalmente empleadas para evaluar la morfología y la estructura de los recubrimientos tras la deposición y tras los ensayos fueron la microscopía electrónica de barrido y la difracción de rayos X. Así, se pudo determinar la formación de las capas de óxidos sobre cada uno de los recubrimientos evaluados, así como la observación de defectos superficiales (droplets o delaminaciones parciales) e internos (porosidad o agrietamiento), que finalmente, nos permitieron determinar los mecanismos de oxidación o degradación de cada uno de los sistemas estudiados.

- * En los recubrimientos CrAlSiN y CrAl(Y,Zr)N, el mecanismo de degradación más relevante que tuvo lugar fue la transformación de CrN cúbico en Cr₂N hexagonal. Esa transformación de fase lleva asociada una variación volumétrica debido al cambio de estructura cristalina, que provoca una acumulación de tensiones en el interior del recubrimiento. Esas tensiones llegan en algunos casos a provocar el agrietamiento del recubrimiento, lo que facilita los caminos difusionales entre la atmósfera y el sustrato, viéndose mermado el carácter protector del recubrimiento inicialmente depositado.
- * Se demostró que la incorporación de itrio en un 1.4%at. fue suficiente para estabilizar térmica y estructuralmente al CrAlN, no viéndose el mismo efecto en relación a la adición de circonio.
- * En el caso de los recubrimientos CrN/NbN con arquitectura superred no evidenciaron el crecimiento de Nb₂O₅ cristalino, como las simulaciones termodinámicas predijeron. Sin embargo, se formaron otros óxidos de niobio o de Nb-Cr con mayor carácter protector, al no ser tan porosos como el Nb₂O₅, que lograron proteger al sustrato de la exposición al medio de oxidación.



CONCLUSIONES

Este capítulo recoge las conclusiones extraídas de los resultados y la discusión desarrollada en el capítulo anterior. En ellas se recogen los puntos de mayor relevancia, que puedan aportar algo de luz a la problemática planteada al inicio de esta Tesis Doctoral.

Todos los recubrimientos evaluados en esta Tesis Doctoral fueron depositados mediante técnicas de deposición física de vapor (PVD) y sobre probetas de acero ferrítico/martensítico P92. Su comportamiento frente a la oxidación en atmósfera de vapor fue evaluado a 650°C, en comparación con el sustrato sin recubrir (acero P92), ya que serán las condiciones de operación de las próximas turbinas de vapor que serán empleadas en la siguiente generación de plantas termoeléctricas.

Teniendo en cuenta que el estudio se ha dividido claramente en tres bloques distintos de recubrimientos, aunque todos ellos están basados en un recubrimiento de CrN, se ha decidido mantener esa misma diferenciación para la exposición de las conclusiones extraídas de esta investigación. De forma global se obtienen dos importantes conclusiones:

1. Todos los recubrimientos depositados y estudiados en este trabajo han mostrado mejores resultados frente a la oxidación que el acero P92 sin recubrir, excepto el CrAlZrN-MFB. Pero no todos ellos evidenciaron un buen comportamiento tras 2000 h de oxidación, por lo que es de esperar que no soporten los largos tiempos de operación en contacto con vapor a elevada temperatura.

2. La preparación superficial de los sustratos o de las piezas a recubrir por las técnicas de PVD ha sido un parámetro clave para obtener buenos resultados en atmósferas de vapor a elevadas temperaturas. Su comportamiento protector sobre componentes de turbinas de vapor está condicionado por tanto por la preparación superficial previa del sustrato. Esto permitiría mejorar la eficiencia de los procesos de conversión de energía en la turbina permitiendo el incremento de las condiciones de temperatura de la turbina, con la reducción de costes de los materiales empleados.

6.1. Recubrimientos base CrAlSiN

3. Tras la deposición, todos los recubrimientos $\text{Cr}_{1-x}(\text{AlSi})_x\text{N}$ depositados mostraron concentraciones de $x \leq 0.76$ y la formación de la fase cristalina cúbica del CrAlN, pero no se registraron fases cristalinas asociadas al AlN, ni en fase cúbica ni hexagonal. Por tanto, en ninguna de las composiciones empleadas se superó el límite de solubilidad del aluminio en el interior de la estructura cúbica del CrN. Asimismo, el CrAlN coexiste con la fase Cr_2N de estructura hexagonal.

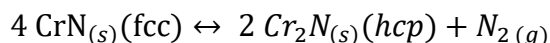
4. El recubrimiento en arquitectura monocapa que mejor resistencia a la oxidación en vapor ha mostrado ha sido la monocapa $8 \text{ Cr}_{0.81}(\text{AlSi})_{0.19}\text{N}$ (5.31%at. silicio y $\text{Cr/Al}=13.04$), a pesar de que registró mayores valores de ganancia de peso en el estudio gravimétrico comparado con otros sistemas monocapa. El buen comportamiento registrado está asociado al crecimiento de una capa superficial densa y continua de Cr_2O_3 , cuyo espesor fue de $0.69 \mu\text{m}$ tras 1200 h de ensayo. Esta capa de pasivación es capaz de proteger al recubrimiento de la difusión del oxígeno hacia interior del recubrimiento. Además, durante su exposición a las elevadas temperaturas se ha favorecido la difusión iónica en el interior del recubrimiento y ha provocado que las capas originales depositadas para formar la monocapa, no visibles con esos espesores, hayan ensanchado, conformando capas alternas ricas en silicio o aluminio. Dichas capas se componen de múltiples intercaras que actúan como barreras difusionales, mejorando la protección frente a la oxidación. El efecto combinado de la capa de pasivación y de la presencia de múltiples intercaras en el interior del recubrimiento junto a la menor densidad de defectos superficiales, hace que la ganancia de masa experimentada por este recubrimiento fuera superior a la de la mayoría de recubrimientos de este bloque, porque las delaminaciones son mucho menos frecuentes.

5. Las dos multicapas evaluadas (CrN/CrAlSiN y CrAlN/CrAlSiN) mostraron una composición química inicial muy parecida, pese al empleo de cátodos distintos en uno de los laterales de la cámara de deposición del equipo de PVD, para obtener la variación de una de las capas que conforman la bicapa. Ambas siguieron mecanismos de oxidación muy similares, pero con la que se obtuvieron mejores resultados ha sido con la monocapa 2 (CrAlN/CrAlSiN), a pesar de que esta contenía un mayor número de defectos superficiales, por la utilización de un mayor número de cátodos con aluminio. Probablemente, la mejora de esta configuración frente a la de la multicapa 1 esté relacionada con la mayor semejanza composicional, y por tanto de las propiedades físico-químicas, entre las bicapas que conforman la multicapa.

6. El principal mecanismo de degradación localizada que han evidenciado este tipo de sistemas base CrAlSiN ha sido causado por la presencia inicial de defectos superficiales (*droplets*) asociados a las técnicas de deposición física de vapor. Estos defectos se han visto reducidos, por un lado, al emplear la pulverización catódica asistida por magnetrón como técnica de deposición y al aplicar mayores potenciales al magnetrón (a igualdad de parámetros de deposición). Esto se debe a que esta técnica no emplea arcos

eléctricos para arrancar el material de los cátodos que puedan sobrecalentar puntualmente su superficie y fundir parte de ese material antes de que sea evaporado, como sucede en la evaporación por arco catódico. Por otro lado, se vio que esos defectos superficiales también eran menos pronunciados cuando el porcentaje de cátodos con aluminio utilizados en la deposición era inferior, ya que de todos los elementos que conforman los cátodos empleados (cromo, aluminio y silicio) es el que menor punto de fusión posee (600°C) frente a 1907°C del cromo y 1414°C del silicio.

7. Otro de los mecanismos de degradación importantes que han manifestado muchos de los recubrimientos CrAlSiN ha sido la evidencia de la transformación parcial de la fase cúbica CrAlN (volumen de la celda=70.75·10⁶ pm³): 70,75 a la fase hexagonal del Cr₂N (volumen de la celda=89.89·10⁶ pm³):



Dicha transformación conlleva una expansión volumétrica de la celda y la liberación de N₂, ambas consecuencias provocan la acumulación de tensiones internas que conllevan el agrietamiento, e incluso a la delaminación parcial o completa de las capas de óxido y/o del propio recubrimiento, y por ende al fallo generalizado.

8. De los cuatro acabados superficiales del sustrato: granallado, P240, P600 o P1200, el P600 es el que mostró mejores resultados al no evidenciar crecimiento superficial de nódulos ricos en hierro y oxígeno debido a la oxidación localizada del sustrato. Por ello ese fue el acabado superficial que se eligió para la deposición del resto de recubrimientos de este bloque, e incluso del siguiente (CrAl(Y,Zr)N).

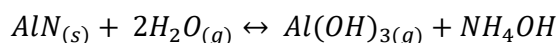
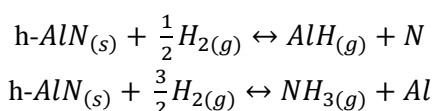
9. La combinación de la evaporación por arco catódico con la pulverización catódica asistida por magnetrón, así como la disposición de los sustratos en la cámara de deposición respecto a los cátodos ha dado lugar a recubrimientos menos densos con porosidad interna. Dicha porosidad favorece los fenómenos interdifusionales y, por tanto, disminuye la protección frente a la oxidación del sustrato. Es por esto que no se recomienda ninguna de ellas para la deposición de recubrimientos que vayan a ser empleados en atmósferas con vapor de agua y a elevadas temperaturas.

6.2. Recubrimientos base CrAl(Y,Zr)N

10. El dopaje con itrio (1.4%at.) mejoró la estabilidad térmica y química del recubrimiento ternario de CrAlN. Este hecho concuerda con lo observado por otros

autores que estudiaron el efecto del itrio en otras atmósferas de oxidación como por ejemplo en aire, donde el elemento sustitucional de gran tamaño se aloja en los límites de grano, dificultando la interdifusión de especies iónicas a través del recubrimiento.

El recubrimiento denominado CrAlYN-MFA presentó CrN y la h-AlN como fases cristalinas iniciales, las cuales se mantuvieron a lo largo del ensayo de oxidación. Este no es el caso del recubrimiento CrAlN-MFA, cuyos difractogramas de rayos X de probetas tras 1200 h de oxidación no muestran picos asociados a la fase h-AlN inicial. Es por esto que durante la oxidación a alta temperatura el h-AlN tuvo que reaccionar con el H₂ o con el propio vapor de agua, para dar lugar a fases volátiles:



11. Los recubrimientos de CrAlN con incorporación de circonio mostraron porosidad y agrietamiento tras su deposición. Ese agrietamiento se fue acentuando durante los ensayos de oxidación, posiblemente debido a los choques térmicos producidos en los enfriamientos y calentamientos que tuvieron lugar durante las paradas para el estudio gravimétrico. Es por ello que el papel de su adición a la composición del recubrimiento no pudo ser evaluado adecuadamente.

6.3. Recubrimientos base CrN/NbN

Finalmente, se depositaron dos recubrimientos con arquitectura superred de CrN/NbN por la variante HiPIMS. Uno de ellos con bajo contenido de niobio (12.17%at.) y otro con alto (22.45%at.). Este último, a su vez, se aplicó sobre dos sustratos con preparación superficial diferente, hasta P46 (rectificado con muela) y hasta P1200 (papel de SiC).

12. Los resultados revelaron que la preparación hasta P46 no fue suficiente para garantizar una buena resistencia a la oxidación al medio en cuestión, dado que la rugosidad superficial fue tan elevada que provocó tensiones en el recubrimiento que se liberaron mediante su agrietamiento.

Sin embargo, los que se depositaron sobre el acero preparado hasta P1200, evidenciaron una excelente resistencia a la difusión de especies procedentes del sustrato.

Además, tras 2000 h de ensayo generaron en la superficie del recubrimiento óxidos protectores que consistieron en un óxido mixto Nb-Cr y una capa de cromia protectora.

13. El incremento de la concentración de niobio en el recubrimiento ha ocasionado la formación de óxidos de niobio de diferente estequiometría. A bajos contenidos de niobio (12.17%at.) la fase obtenida fue el NbO, pero en los recubrimientos con mayor concentración (22.45%at.) mostraron óxidos mixtos Cr-Nb ($\text{Cr}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_2$ y CrNbO_4). Los óxidos mixtos poseen un carácter protector a la oxidación a elevadas temperaturas, así como el NbO que además se caracteriza por tener un crecimiento lento durante la oxidación. Por tanto, este último se considera más protector que el primero, ya que es posible retardar la interdifusión de especies iónicas a través del recubrimiento, concluyéndose que con concentraciones de niobio entorno al 12% este elemento tiene un papel beneficioso para la resistencia a la oxidación de estos recubrimientos.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Este capítulo recoge todas las referencias bibliográficas que se han consultado y empleado para la redacción de esta Tesis, las cuales han servido de soporte para la determinación de los objetivos y para la fundamentación de los resultados obtenidos

- [1] H. Benavides Ballesteros y G. León Aristizabal , «Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático,» Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales - IDEAM, 2007.
- [2] N. Saunders, Energy for the Future and Global Warming: Wind Power, 1º ed., Pleasantville: Gareth Stevens Publishing, 2008.
- [3] U.S. Energy Information Administration, «International Energy Outlook 2016: Chapter 5 Electricity,».
www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/electricity.pdf. [Último acceso: 27 10 2016].
- [4] X. Elías Castells, Reciclaje de residuos industriales: Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora, 2º ed., Madrid: Ediciones Díaz de Santos, 2012.
- [5] U.S. Energy Information Administration, «International Energy Outlook 2016: Chapter 1 World energy demand and economic outlook,»
www.eia.gov/forecasts/ieo/world.cfm. [Último acceso: 27 10 2016].
- [6] International Energy Agency, «CO₂ Emissions from Fuel Combustion Highlights 2016,»
www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsfromFuelCombustion_Highlights_2016.pdf. [Último acceso: 27 10 2016].
- [7] Ministerio para la Trasnición Ecológica, «La Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC),»
<https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/naciones-unidas/CMNUCC.aspx>. [Último acceso: 28 junio 2019].
- [8] European Commission, «Paquete de medidas sobre clima y energía hasta 2020,»
https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_es. [Último acceso: 28 junio 2019].
- [9] European Commission, «Marco sobre clima y energía para 2030,»
https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_es. [Último acceso: 28 junio 2019].
- [10] European Commission, «Estrategia a largo plazo para 2050,»
https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_es. [Último acceso: 28 junio 2019].

- [11] European Environment Agency (EEA), «Trends and projections in Europe 2018: Tracking progress towards Europe's climate and energy targets,» Publications Office of the European Union, 2018.
- [12] S. Scarpellini, A. Aranda Usón y I. Zabalza Bribián, Energías Renovables: Introducción a los mercados energéticos, Zaragoza: Prensas de la Universidad de Zaragoza, 2010.
- [13] International Energy Agency, «Focus on Clean Coal 2006,» www.powermag.com/coal-fired-generation-cost-and-performance-trends/?pagenum=4. [Último acceso: 30 12 2016].
- [14] B. G. Miller, Clean Coal Engineering Technology, 2º ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016.
- [15] A. Di Gianfrancesco, Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants, Duxford: Woodhead Publishing, 2017.
- [16] M. Viejo Zubicaray y J. Álvarez Fernández, Bombas: teoría, diseño y aplicaciones, 3º ed., Ciudad de México: Limusa S.A, 2005.
- [17] ENGIE, «Thermal electricity,» <https://www.engie.com/en/businesses/electricity/thermal-electricity/>. [Último acceso: 23 agosto 2019].
- [18] S. García Garrido, Operación y Mantenimiento de Centrales de Ciclo Combinado, 1º ed., Madrid: Ediciones Díaz de Santos, 2007.
- [19] P. Ramos Castellanos, Energías y Medio Ambiente, Salamanca: Ediciones Universidad de Salamanca, 2004.
- [20] Tecnología, «Turbina de vapor,» <https://www.areatecnologia.com/mecanismos/turbina-de-vapor.html>. [Último acceso: 23 mayo 2019].
- [21] Engaged in thermodynamics, «Steam turbine,» https://cset.mnsu.edu/engagethermo/components_steamturbine.html. [Último acceso: 23 mayo 2018].
- [22] T. Tanuma, Advances in steam turbines for modern power plants, Woodhead Publishing, 2017.
- [23] S. Basu y A. Debnath, Power plant instrumentation and control handbook: A guide to thermal power plants, Academic Press, Elsevier, 2019.

- [24] R. Viswanathan, D. Gandy y K. Coleman, *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants: Proceedings from the Fourth International Conference*, October 25-28, 2004, Hilton Head Island, South Carolina, Ohio: ASM International, 2005.
- [25] A. Shaulovich Leizerovich, *Steam Turbines for Modern Fossil-fuel Power Plants*, Lilburn: The Fairmont Press, 2008.
- [26] D. Flynn, *Thermal Power Plant Simulation and Control*, London: The Institution of Engineering and Technology, 2003.
- [27] T. Otsuka y M. Kaneko, «Development History and Operation Experience of Ultra-Supercritical (USC) Power Plants,» de *International Conference on Power Engineering*, Hangzhou, 2007.
- [28] M. Wiatros-Motyka, «An overview of HELE technology deployment in the coal power plant fleets of China, EU, Japan and USA,» IEA Clean Coal Centre, 2016.
- [29] K. Lu, *Materials in Energy Conversion, Harvesting and Storage*, New jersey: John Wiley & Sons, 2014.
- [30] J. Beér, «High efficiency electric power generation: The environmental role,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 33, nº 2, pp. 107-134, 2007.
- [31] A. Shirzadi y S. Jackson, *Structural Alloys for Power Plants: Operational Challenges and High-Temperature Materials*, 1º ed., Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.
- [32] F. Abe, T.-U. Kern y R. Viswanathan, *Creep-Resistant Steels*, Cambridge: Woodhead Publishing, 2008.
- [33] F. Habashi, *Alloys: Preparation, Properties, Applications*, Weinheim: WILEY-VCH, 2008.
- [34] C. Sequeira, *High temperature corrosion: Fundamentals and engineering*, John Wiley & Sons, 2019.
- [35] J. Francis, W. Mazur y H. Bhadeshia, «Review Type IV cracking in ferritic power plant steels,» *Materials Science and Technology*, vol. 22, nº 12, pp. 1387-1395, 2006.
- [36] B. Choudhary, A. Nagesha, K. Bhanu Sankara Rao y Baldev Raj, *Pressure Vessels and Piping: Volume II Materials and Properties*, New Delhi: Narosa Publishing House, 2009.

- [37] R. Singh, *Applied Welding Engineering: Processes, Codes, and Standards*, 2° ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015.
- [38] J. Hald, «Creep strength and ductility of 9 to 12% chromium steels,» *Materials at High Temperatures*, vol. 21, n° 1, pp. 41-46, 2004.
- [39] T. Sakthivel, S. Panneer Selvi y K. Laha, «An assessment of creep deformation and rupture behaviour of 9Cr–1.8W–0.5Mo–VNb (ASME grade 92) steel,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 640, pp. 61-71, 2015.
- [40] R. Sharma, *Principles of heat treatment of steels*, New Age International, 2003.
- [41] F. Abe, «Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels,» *Procedia Engineering*, vol. 10, pp. 94-99, 2011.
- [42] F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike y K. Sawada, «Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 378, pp. 299-303, 2004.
- [43] J. Hald, «Microstructure and long-term creep properties of 9-12% Cr steels,» *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 85, pp. 30-37, 2008.
- [44] R. Hajra, A. Rai, H. Tripathy, S. Raju y S. Saroja, «Influence of tungsten on transformation characteristics in P92 ferritic–martensitic steel,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 689, pp. 829-836, 2016.
- [45] S. Hong, W. Lee y C. Park, «The effects of tungsten addition on the toughness of modified 9Cr–Mo steels,» *Scripta Materialia*, vol. 43, pp. 181-186, 2000.
- [46] M. Aliofkhazraei, *Superalloys*, Intechopen, 2015.
- [47] R. Ogden, N. Baddoo y R. Burgan, *Architects' guide to stainless steel*, Ascot: The Steel Construction Institute (SCI), 1997.
- [48] A. Korneev, A. Gromov y A. Kiselev, «Effect of δ -Ferrite on the Properties of Martensitic Steels,» *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 55, n° 7-8, pp. 445-450, 2013.
- [49] L. Helis, Y. Toda, T. Hara, H. Miyazaki y F. Abe, «Effect of cobalt on the microstructure of tempered martensitic 9Cr steel for ultra-supercritical power plants,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 510-511, pp. 88-94, 2009.
- [50] F. Abe, H. Kutsumi, H. Haruyama y H. Okubo, «Improvement of oxidation resistance of 9 mass% chromium steel for advanced-ultra supercritical power

- plant boilers by pre-oxidation treatment,» *Corrosion Science*, vol. 114, pp. 1-9, 2017.
- [51] M. Abro y D. Lee, «Microstructural changes of Al hot-dipped P91 steel during high-temperature oxidation,» *Coatings*, vol. 7, pp. 31-40, 2017.
- [52] B. Kuhn, M. Talik, C. Li, J. Zurek, W. Quadakkers, T. Beck y L. Singheiser, «Development of creep- and corrosion-resistant steels for future steam power plants,» de *INTERNATIONAL VDI CONFERENCE 2012 on "Alloys in Power Plant Technology"*, Berlín, 2012.
- [53] S. Fielu y M. Andrade, *Corrosión y protecciones metálicas*, vol. I, CSIC, 1991.
- [54] J. Ehlers, D. Young, E. Smaardijk, A. Tyagi, H. Penkalla, L. Singheiser y W. Quadakkers, «Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments,» *Corrosion Science*, vol. 48, nº 11, pp. 3428-3454, 2006.
- [55] J. Marulanda Arevalo, A. Remolina Millan y J. Baron, «Oxidación en vapor de agua del acero inoxidable AISI 317 a 700 y 750°C,» *Dyna*, vol. 179, pp. 151-156, 2013.
- [56] M. Ani, T. Kodama, M. Ueda, K. Kawamura y T. Maruyama, «The effect of water vapor on high temperature oxidation of Fe-Cr alloys at 1073 K,» *Materials Transactions*, vol. 50, nº 11, pp. 2656-2663, 2009.
- [57] P. Ennis y W. Quadakkers, «Implications of steam oxidation for the service life of high-strength martensitic steel components in high-temperature plant,» *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 84, p. 82-87, 2007.
- [58] A. Shibli y F. Starr, «Some aspects of plant and research experience in the use of new high strength martensitic steel P91,» *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 84, nº 1-2, pp. 114-122, 2007.
- [59] J. Shingledecker, B. Pint, A. Sabau, A. Fry y I. Wright, «Managing steam-side oxidation and exfoliation in USC boiler tubes,» *Advanced materials & processes*, vol. 171, nº 1, pp. 23-25, 2013.
- [60] «keywordbasket,»
<http://www.keywordbasket.com/cnVzdGluZyBwaXBIIIGludGVyaW9y/>.
[Último acceso: 05 07 2019].
- [61] A. Rueda, F. Rueda, M. Toledo-Velázquez, F. Sánchez, I. Carvajal y J. Abugaber, «The density and momentum distributions of 2-dimensional transonic flow in an

- LP-steam turbine,» *Energy and Power Engineering*, vol. 4, n° 5, pp. 365-371, 2012.
- [62] R. Viswanathan, J. Sarver y J. Tanzosh, «Boiler materials for ultra-supercritical coal power plants - Steamside oxidation,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 15, n° 3, pp. 255-274, 2006.
- [63] I. Wright y R. Dooley, «Morphologies of oxide growth and exfoliation in superheater and reheater tubing of steam boilers,» *Materials at High Temperatures*, vol. 28, n° 1, pp. 40-57, 2011.
- [64] P. Ennis y W. Quadakkers, «Mechanisms of steam oxidation in high strength martensitic steels,» *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 84, pp. 75-81, 2007.
- [65] J. Zurek, E. Wessel, L. Niewolak, F. Schmitz, T. Kern, L. Singheiser y W. Quadakkers, «Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550-650°C,» *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 2301-2317, 2004.
- [66] J. Zurek, L. Nieto Hierro, J. Piron-Abellan, L. Niewolak, L. Singheiser y W. Quadakkers, «Effect of alloying additions in ferritic 9-12% Cr steels on the temperature dependence of the steam oxidation resistance,» *Materials Science Forum*, vol. 461-464, pp. 791-798, 2004.
- [67] J. Zurek, E. de Bruycker, S. Huysmans y W. Quadakkers, «Steam oxidation of 9-12% Cr steels: Critical evaluation and implications for practical application,» *Corrosion*, vol. 70, n° 2, pp. 112-129, 2014.
- [68] Y. Huang y J. Zhang, *Materials Corrosion and Protection*, Shanghai: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.
- [69] Y. Bar-Cohen, *High temperature materials and mechanisms*, CRC Press, 2014.
- [70] J. Kogel, N. Trivedi, J. Barker y S. Krukowski, *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*, 7 ed., SME, 2006.
- [71] F. Galasso, *Structure and properties of inorganic solids*, Pergamon Press, 1970.
- [72] W. Gitzen, *Alumina as a ceramic material*, The American Ceramic Society, 1970.
- [73] X. Huang y C. Zhi, *Polymer nanocomposites: electrical and thermal properties*, Springer, 2016.

- [74] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D. Ladd, D. Seo, F. Garcia-Garcia y U. Häussermann, «Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 217, pp. 1-8, 2014.
- [75] S. Vasefi y M. Parvari, «Alkaline earth metal oxides on γ -Al₂O₃ supported Co catalyst and their application to mercaptan oxidation,» *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, n° 2, pp. 442-430, 2010.
- [76] J. McHale, A. Auronx, A. Perrotta y A. Navrotsky, «Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas,» *Science*, vol. 277, n° 5327, pp. 788-791, 1997.
- [77] FIZ Karlsruhe GmbH, «Inorganic Crystal Structure Database – ICSD,» <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml>. [Último acceso: 05 07 2019].
- [78] M. Neeraj, Applied physics for engineers, PHI Learning Private Limited, 2011.
- [79] D. Schauries, Ion Tracks in Apatite and Quartz: And Their Behaviour with Temperature and Pressure, Springer, 2018.
- [80] M. Kayama, H. Nagaoka y T. Niihara, «Lunar and Martian Silica,» *Minerals*, vol. 8, n° 7, pp. 267-297, 2018.
- [81] K. Byrappa y M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology, 2° ed., William Andrew, 2013.
- [82] B. Kubota, «Decomposition of higher oxides of chromium under various pressures of oxygen,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 44, n° 5, pp. 239-248, 1961.
- [83] L. Landälv, Physical vapor deposition and thermal stability of hard oxide coatings, Linköping University Electronic Press, 2019.
- [84] P. Sousa, A. Silvestre y O. Conde, «Cr₂O₃ thin films grown at room temperature by low pressure laser chemical vapour deposition,» *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 11, pp. 3653-3657, 2011.
- [85] Y. Chiang, D. Birnie III y W. Kingery, Physical ceramics : principles for ceramic science and engineering, John Wiley & Sons, 1997.
- [86] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Springer, 2010.
- [87] S. Saunders, M. Monteiro y F. Rizzo, «The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review,» *Progress in Materials Science*, vol. 53, pp. 775-837, 2008.

- [88] R. McCarron y J. Shul, «The effects of water vapor on the oxidation behavior of some heat-resistant alloys,» de *High Temperature Gas–Metal Reactions in Mixed Environment*, New York, 1973.
- [89] C. Fujii y R. Meussner, «The mechanism of the high-temperature oxidation of iron-chromium alloys in water vapor,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 111, nº 11, pp. 1215-1221, 1964.
- [90] Y. Ikeda y K. Nii, «The mechanism of accelerated oxidation of Fe-Cr alloys in water vapor containing atmosphere,» *Corrosion Engineering*, vol. 31, nº 1, pp. 156-163, 1982.
- [91] D. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, Oxford: Elsevier, 2008.
- [92] E. Opila, N. Jacobson, D. Myers y E. Copland, «Predicting oxide stability in high temperature water vapor,» *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 58, nº 1, pp. 22-28, 2006.
- [93] P. Surman y J. Castle, «Gas phase transport in the oxidation of Fe and steel,» *Corrosion Science*, vol. 9, nº 10, pp. 771-777, 1969.
- [94] F. Armanet, A. Vejux y G. Beranger, «High temperature corrosion of pure nickel and Ni-Cr, Fe-Ni-Cr or Co-Cr-W-Ni alloys: Influence of water vapour contents,» de *International Conference of Behaviour of high temperature alloys in aggressive environments*, London, 1979.
- [95] H. Asteman, J. Svensson, L. Johansson y M. Norell, « Indication of chromium oxide hydroxide evaporation during oxidation of 304L at 873 K in the presence of 10% water vapor,» *Oxidation of Metals*, vol. 52, nº 1-2, pp. 95-111, 1999.
- [96] H. Asteman, J. Svensson, M. Norell y L. Johansson, «Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304L; Effect of chromium oxide hydroxide evaporation,» *Oxidation of Metals*, vol. 54, nº 1-2, pp. 11-26, 2000.
- [97] C. Tedmon, Jr., «The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 113, nº 8, pp. 766-768, 1966.
- [98] H. Graham y H. Davis, «Oxidation/vaporization kinetics of Cr₂O₃,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, nº 2, pp. 89-93, 1971.
- [99] C. Stearns, F. Kohl y G. Frybu, «Select this article,» *Journal of Electrochemical Society*, vol. 121, nº 7, pp. 945-951, 1974.

- [100] B. Ebbinghaus, «Thermodynamics of gas phase chromium species: The chromium oxides, the chromium oxyhydroxides, and volatility calculations in waste incineration processes,» *Combustion Flame*, vol. 93, nº 1-2, pp. 119-137, 1993.
- [101] E. Opila, D. Myers, N. Jacobson, I. Nielsen, D. Johnson, J. Olminsky y M. Allendorf, «Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$,» *The journal of physical chemistry*, vol. 111, nº 10, pp. 1971-1980, 2007.
- [102] T. Norby, «Wagner-type theory for oxidation of metals with co-transport of hydrogen ions,» de *Per Kofstad memorial symposium on high temperature corrosion and materials chemistry*, Honolulu, Hawaii, 1999.
- [103] IES Villalba hervas tecnologia, «Oxidación y corrosión,» <https://iesvillalbahervastecnologia.files.wordpress.com/2010/09/oxidacion-y-corrosion.pdf>. [Último acceso: 05 agosto 2019].
- [104] J. Davis, Heat-resistant materials, ASM International, 1997.
- [105] M. Carpintero, *Recubrimientos multicapa Al/Si depositados mediante CDV en lecho fluidizado para la protección de materiales que operan a elevada temperatura*, Tesis Doctoral, 2005.
- [106] J. Davis, Tool materials, Ohio: ASM International, 1995.
- [107] A. Agüero, R. Muelas, B. Scarlin y R. Knoedler, «Coatings for steam power plants under advanced conditions,» de *Materials for Advanced Power Engineering*, 2002.
- [108] H. Yakuwa y M. Noguchi, «Lecture on Fundamental Aspects of High Temperature Corrosion and Corrosion Protection. Part 2 : Corrosion Protection and Coatings,» *Ebara Engineering Review*, nº 252, pp. 1-12, 2017.
- [109] T. Richardson, Shreir's Corrosion, 1º ed., Elsevier Science, 2009.
- [110] A. Agüero, «Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes,» *Revista de metalúrgia*, vol. 43, nº 5, pp. 384-398, 2007.
- [111] T. van Aller, «Treatment of metals». United States Patente 1,155,974, 5 octubre 1915.
- [112] ASTM International, «ASTM International,» <https://www.astm.org/>. [Último acceso: 07 07 2019].

- [113] R. Streiff, «Protection of materials by advanced high temperature coatings,» *Journal de Physique IV*, vol. 3, pp. 17-41, 1993.
- [114] M. Thoma, A. Scrivani, C. Giolli y A. Giorgetti, «Aluminizing turbine parts - Process and coatings,» de *ASME Turbo Expo 2011*, Vancouver (Canada), 2011.
- [115] S. Choi, Y. Kim, S. Chang, I. Oh, J. Park y C. Kang, «Interface properties and phase formation between surface coated SKD61 and aluminum alloys,» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, nº 4, pp. 875-878, 2009.
- [116] A. Vázquez y J. de Damborenea, *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2000.
- [117] C. Gómez-Aleixandre, J. Albella, F. Ojeda y F. Martí, «Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas químicas en fase vapor (CVD),» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 42, nº 1, pp. 27-31, 2003.
- [118] H. Martin, «Adding Additive: How TURBOCAM Successfully Incorporated 3D Printing Into its Workflow,» The American Society of Mechanical Engineers, 25 agosto 2015.
<https://www.asme.org/topics-resources/content/adding-additive-turbocam-successfully>. [Último acceso: 07 julio 2019].
- [119] Z. Ahmad, *High Temperature Corrosion*, IntechOpen, 2016.
- [120] Y. Tamarin, *Protective coatings for turbine blades*, ASM International, 2002.
- [121] W. Gissler y H. Jehn, *Advanced Techniques for Surface Engineering: Mechanical and Materials Science*, vol. 1, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [122] C. Wukusick y J. Collins, «An iron-chromium-aluminum alloy containing yttrium,» *ASTM Materials Research and Standards December 1964*, 1964.
- [123] R. Hecht, G. Goward y R. Elam, «High temperature nicocraly coatings». United States Patente 3,928,026, 13 mayo 1974.
- [124] I. Kvernes, M. Espeland y O. Norhom, «Plasma spraying of alloys and ceramics,» *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 17, pp. 8-16, 1988.
- [125] J. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, Madrid: CSIC, 2003.

- [126] X. Castells, Tratamiento y valorización energética de residuos, Ediciones Díaz Santos, 2005.
- [127] R. Tucker, Jr. , ASM Handbook, Volume 5A: Thermal Spray Technology, ASM International, 2013.
- [128] «Electron beam evaporation,» Midwest Tungsten Service, <https://www.tungsten.com/tips/electron-beam-evaporation/>. [Último acceso: 28 julio 2019].
- [129] A. Saxena, High-temperature superconductors, Springer, 2010.
- [130] B. Li, S. Ma, Y. Gao, C. Li, H. Guo, Q. Zheng, Y. Kang y J. Jia, «Mechanical, tribological, and oxidation resistance properties of NiCrAlY coating by atmospheric plasma spray,» *Frontiers in Materials*, 2016.
- [131] S. Sakka, Handbook of sol-gel science and technology: Applications of sol-gel technology, vol. III, Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [132] E. Vázquez, Materiales cerámicos: propiedades, aplicaciones y elaboración, Centro de Investigaciones de Diseño Industrial, 2005.
- [133] P. Boch y J. Nièpce, Ceramic materials: processes, properties, and applications, John Wiley & Sons, 2010.
- [134] Z. Hsain, G. Zeng, N. Strandwitz y B. Krick, «Wear behavior of annealed atomic layer deposited alumina.,» *Wear*, vol. 372-373, pp. 139-144, 2017.
- [135] K. Bobzin, «High-performance coatings for cutting tools,» *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 18, pp. 1-9, 2017.
- [136] G. Samsonov, The Oxide handbook, 2º ed., Springer US, 1982.
- [137] P. Hones, M. Diserens y F. Lévy, «Characterization os sputter-deposited chromium oxide thin films,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 120-121, pp. 277-283, 1999.
- [138] Committee on Coatings, National Materials Advisory Board, Division of Engineering y National Research Council, High-temperature oxidation-resistant coatings: coating for protection from oxidation of superalloys, refractory metals, and graphite, National Academy of Sciences, 1970.
- [139] F. Klocke, Manufacturing Processes 1: Cutting, Springer, 2011.

- [140] V. Nikitin, A. Smyslov, A. Lisyanskii, N. Smyslova, O. Simin y N. Shelyapina, «Corrosive resistance of nitride coatings of steam turbine blades,» *Thermal Engineering*, vol. 56, pp. 91-96, 2009.
- [141] J. Wheeler, R. Raghavan, V. Chawla, M. Morstein y J. Michler, «Deformation of hard coatings at elevated temperatures,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 254, pp. 382-387, 2014.
- [142] D. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, 2º ed., Elsevier, 2010.
- [143] R. Haubner, M. Lessiak, R. Pitonak, A. Köpf y R. Weissenbacher, «Evolution of conventional hard coatings for its use on cutting tools,» *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 62, nº part B, pp. 210-218, 2017.
- [144] E. Benini, Progress in gas turbine performance, IntechOpen, 2013.
- [145] H. Xu y H. Guo, Thermal barrier coatings, Woodhead Publishing, 2011.
- [146] L. Łatka, «Thermal barrier coatings manufactured by suspension plasma sprayng - a review,» *Advances in Materials Science*, vol. 18, nº 3, pp. 95-117, 2018.
- [147] K. Holmberg y A. Matthews, Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Elsevier, 2009.
- [148] E. de Jesús, «Química Inorgánica I: 7 Química descriptiva de los grupos principales,» Curso 2018/2019.
http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/QI/Tema_7.pdf. [Último acceso: 13 julio 2019].
- [149] A. Wells, Química inorgánica estructural, Reverte, 1978.
- [150] A. Sharpe, Química Inorgánica, Reverté, 1993.
- [151] S. Kalpakjian y S. Schmid, Manufactura, ingeniería y tecnología, 4º ed., Pearson Education, 2002.
- [152] V. Sarin, Comprehensive hard materials: Ceramics, vol. II, Elsevier, 2014.
- [153] S. Sadow, Silicon carbide biotechnology: A biocompatible semiconductor for advanced biomedical devices and applications, Elsevier Science, 2012.
- [154] C. Mitterer, «Borides in thin film technology,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 133, nº 1, pp. 279-291, 1997.

- [155] C. Mitterer, J. Komenda-Stallmaier, P. Losbichler, P. Schmölz, W. Werner y H. Störi, «Sputter deposition of decorative boride coatings,» *Vacuum*, vol. 46, n° 11, pp. 1281-1294, 1995.
- [156] M. Groover, Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas, Estado de México: Prentice-Hall Hispanoamérica, S.A., 1997.
- [157] A. Saragan, Nanofabrication: Principles to laboratory practice, CRC Press, 2016.
- [158] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, G. Pinto y L. Fernandes, «On the physical vapour deposition (PVD): Evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications,» de *28th International Conference on Flexible Automation and Intelligent Manufacturing (FAIM2018)*, Columbus, OH, United States, 2018.
- [159] K. Wasa, M. Kitabatake y H. Adachi, Thin film materials technology: sputtering of control compound materials, Norwich: William Andrew, Inc./Springer, 2004.
- [160] S. Hashmi, Comprehensive Materials Processing, Elsevier, 2014.
- [161] H. MacLeod, Thin-film optical filters, 3° ed., CRC Press, 2001.
- [162] S. Park, Y. Quan, S. Kim, H. Kim, D. Chun, C. Lee, M. Taya, W. Chu y S. Ahn, «A review on fabrication processes for electrochromic devices,» *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, vol. 3, n° 4, pp. 397-421, 2016.
- [163] A. Mubarak, E. Hamzah y M. Toff, «Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating,» *Jurnal Mekanikal*, vol. 10, pp. 42-51, 2005.
- [164] R. Prabu, S. Ramesh, M. Savitha y M. Balachandar, «Review of physical vapour deposition (PVD) techniques,» de *International Conference on Sustainable Manufacturing*, Coimbatore, India, 2013.
- [165] A. Anders, Cathodic arcs: from fractal spots to energetic condensation, Springer Science & Business Media, LLC, 2008.
- [166] M. Faraday, «The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light,» *Philosophical transactions of the Royal Society of London A*, vol. 147, pp. 145-181, 1857.
- [167] H. Gatzen, V. Saile y J. Leuthold, Micro and Nano Fabrication: Tools and Processes, Heidelberg: Springer, 2015.

- [168] T. Edison, «Art of plating one material with another». New jersey Patente 526.147, 18 09 1894.
- [169] P. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology, 3ª ed., Oxford: William Andrew (Elsevier), 2010.
- [170] A. Vereschaka, A. Vereschaka, A. Batako, B. Mokritskii, A. Aksenenko y N. Sitnikov, «Improvement of structure and quality of nano-scale multi-layered composite coatings, deposited by filtered cathodic vacuum arc deposition method,» *Nanomaterials and Nanotechnology*, vol. 7, nº 4, pp. 1-13, 2017.
- [171] G. Azar, C. Yelkarasi y M. Ürgen, «The role of droplets on the cavitation erosion damage of TiN coatings produced with cathodic arc physical vapor deposition,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 322, pp. 211-217, 2017.
- [172] G. Taghavi, C. Yelkarasi y M. Ürgen, «The role of droplets on the cavitation erosion damage of TiN coatings produced with cathodic arc physical vapor deposition,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 322, pp. 211-217, 2017.
- [173] S. Tjong y H. Chen, «Nanocrystalline materials and coatings,» *Materials Science and Engineering R*, vol. 45, p. 1–88, 2004.
- [174] E. Moll y E. Bergmann, «Hard coatings by plasma-assisted PVD technologies: Industrial practice,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 37, nº 4, pp. 483-509, 1989.
- [175] T. Schuelke, T. Witke, H. Scheibe, P. Siemroth, B. Schultrich, O. Zimmer y J. Vetter, «Comparison of DC and AC arc thin film deposition techniques,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 120-121, pp. 226-232, 1999.
- [176] F. Penning, «Coating by cathode disintegration». Estados Unidos Patente US2146025A, 07 Febrero 1939.
- [177] F. Penning y J. Moubis, «Cathode Sputtering in a Magnetic Field,» de *Proceedings of the section of sciences*, Amsterdam, 1940.
- [178] K. Wasa, I. Kanno y H. Kotera, Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS, 2ª ed., Elsevier, 2012.
- [179] J. Sarkar, Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices, Oxford: William Andrew, 2014.

- [180] U. Seyfert, U. Heisig, G. Teschner y J. Strümpfel, «40 Years of Industrial Magnetron Sputtering in Europe,» *SVC Bulletin Fall 2015*, pp. 22-26, 2015.
- [181] P. Clarke, «Sputtering apparatus». Estados Unidos Patente US3711398A, 16 enero 1971.
- [182] J. Chapin, «Sputtering process and apparatus». Estados unidos Patente US4166018A, 28 agosto 1974.
- [183] D. Mattox y V. Mattox, *50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters*, Society of Vacuum Coaters, 2007.
- [184] Martynas, «Reactive Sputtering: Information, Technology & Best Practices - Basic concepts of reactive sputtering,» 28 enero 2013.
<http://reactive-sputtering.info/node/99>. [Último acceso: 16 julio 2019].
- [185] P. Kelly y R. Arnell, «Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,» *Vaccum*, vol. 56, pp. 159-172, 2000.
- [186] G. Anderson, W. Mayer y G. Wehner, «Sputtering of dielectrics by high-frequency fields,» *Journal of Applied Physics*, vol. 33, nº 10, pp. 2991-2992, 1962.
- [187] R. Cormia, T. Trumbly y S. Andresen, «Method for coating a substrate». Estados Unidos Patente US4046659A, 6 9 1977.
- [188] P. Kelly y J. Bradley, «Pulsed magnetron sputtering – process overview and applications,» *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 11, nº 9, pp. 1101-1107, 2009.
- [189] J. Greene, «Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 35, pp. 05C204-05C260, 2017.
- [190] A. Anders, «Physics of Plasma-Based Ion Implantation & Deposition (PBIID) and High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS): A Comparison,» *Physica Status Solidi A*, vol. 205, nº 4, pp. 965-970, 2008.
- [191] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Mínguez y G. Pinto, «Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands,» *Coatings*, vol. 8, nº 11, pp. 402-424, 2018.
- [192] Angstrom Sciences, «Sputtering Power Suppliers,»
<https://www.angstromsciences.com/sputtering-power-supply>. [Último acceso: 17 julio 2019].

- [193] G. Faraji, H. Kim y H. Kashi, Severe plastic deformation: methods, processing and properties, 1º ed., Elsevier, 2018.
- [194] M. Hughes, «What is MF AC sputtering?,» The Global Source SEMICORE - Complete Solutions for Standard and Custom Vacuum Deposition, 29 abril 2017. <http://www.semicore.com/news/97-what-is-mf-ac-sputtering>. [Último acceso: 18 julio 2019].
- [195] J. Musil y P. Baroch, «Discharge in dual magnetron sputtering system,» *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 33, nº 2, pp. 338-339, 2005.
- [196] D. Christie, «Advanced Energy - Blog,» 11 junio 2014. <https://www.advancedenergyblog.com/solutions/thin-films/dual-magnetron-sputtering-dms-basics/>. [Último acceso: 18 julio 2019].
- [197] M. Hughes, «What is Pulsed DC Sputtering?,» The Global Source SEMICORE - Complete Solutions for Standard and Custom Vacuum Deposition, 14 diciembre 2016. <http://www.semicore.com/news/95-what-is-pulsed-dc-sputtering>. [Último acceso: 18 julio 2019].
- [198] S. Garner, Flexible glass: enabling thin, lightweight, and flexible electronics, Scrivener Publishing LLC., 2017.
- [199] M. Hughes, «What is HIPIMS? High power impulse magnetron sputtering,» The Global Source SEMICORE - Complete Solutions for Standard and Custom Vacuum Deposition, 28 octubre 2016. <http://www.semicore.com/news/93-what-is-hipims>. [Último acceso: 18 julio 2019].
- [200] M. Chowshury, Advanced surface engineering research, IntechOpen, 2018.
- [201] R. Goyal, Nanomaterials and nanocomposites: synthesis, properties, characterization techniques, and applications, CRC Press, 2018.
- [202] P. Kissinger y W. Heineman, Laboratory techniques in electroanalytical chemistry, 2º ed., Marcel Dekker, Inc., 1996.
- [203] J. George, Preparation of thin films, CRC Press, 1992.
- [204] R. Willey, Practical Production of Optical Thin Films, 4º ed., Willey Optical, Consultants, 2017.
- [205] C. Bishop, Vacuum deposition onto webs, films and foils, 3º ed., Elsevier, 2015.

- [206] C. Saringer, R. Franz, K. Zorn y C. Mitterer, «Effect of discharge power on target poisoning and coating properties in reactive magnetron sputter deposition of TiN,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 34, nº 4, p. 041517, 2016.
- [207] L. Combadiere y J. Machet, «Study and control of both target-poisoning mechanisms and reactive phenomenon in reactive planar magnetron cathodic sputtering of TiN,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 82, nº 1-2, pp. 145-157, 1996.
- [208] H. Barshilia, A. Ananth, J. Khan y G. Srinivas, «Ar+H₂ plasma etching for improved adhesion of PVD coatings on steel substrates,» *Vacuum*, vol. 86, pp. 1165-1173, 2012.
- [209] L. Nánai, *Nanoscaled films and layers*, IntechOpen, 2017.
- [210] J. Gerth y U. Wiklund, «The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel,» *Wear*, vol. 264, nº 9-10, pp. 885-892, 2008.
- [211] M. Hashmi, *Comprehensive materials finishing: surface coating processes*, vol. III, Elsevier, 2017.
- [212] E. Martinez, J. Romero, A. Lousa y J. Esteve, «Wear behavior of nanometric CrN/Cr multilayers,» *Surface and Coating Technology*, vol. 163-164, pp. 571-577, 2003.
- [213] D. Li, F. Liu, M. Wang, J. Zhang y Q. Liu, «Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN/ZrN coatings,» *Thin Solid Films*, vol. 506-507, pp. 202-206, 2006.
- [214] F. Ebrahimi, *Nanocomposites: new trends and developments*, IntechOpen, 2012.
- [215] B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook*, vol. I, Boca Ratón: CRC Press, 2000.
- [216] J. Davim, *Machining of Hard Materials*, London: Springer, 2011.
- [217] G. Bejarano Gaitan, J. Caicedo, A. Balogh y S. Gottschalk, «Cutting tools performance enhancement by using a TiN/TiAlN multilayer coating system,» *Physical Status Solidi c*, vol. 4, nº 11, pp. 4260-4266, 2007.
- [218] S. Korablov y M. Yoshimura, «Hydrothermal corrosion of TiN PVD films on SUS-304,» *Corrosion Science*, vol. 45, nº 3, pp. 531-543, 2003.

- [219] K. Izumi, D. Masanobu y H. Ariyoshi, «Properties of zirconium nitride film resistors deposited by reactive RF sputtering,» *IEEE Transactions on Parts, Hbrids, and Packaging*, vol. 11, nº 2, pp. 105-107, 1975.
- [220] J. Gavalier, A. Santhanam, A. Braginski, M. Ashkin y M. Janocko, «Dimensional effects on current and field properties in NbN films,» *IEEE Transactions on Magntenics*, vol. 17, nº 1, pp. 573-576, 1981.
- [221] V. Ramírez Regalado, Química 1, 2º ed., vol. I, Grupo Editorial Patria, 2016.
- [222] G. Strnad y J. Buhagiar, «Latest developments in PVD coatings for tooling,» *Scientific Bulletin of the "Petru Maior" University of Târgu Mures*, vol. 7, nº 24, pp. 32-37, 2010.
- [223] Z. Gao, Y. Chen, J. Kulczyk-Malecka, P. Kelly, Y. Zeng, X. Zhang, C. Li, H. Liu, N. Rohbeck y P. Xiao, «Comparison of the oxidation behavior of a zirconium nitride coating in water vapor and air at high temperature,» *Corrosion Science*, vol. 138, pp. 242-251, 2018.
- [224] Z. Qi, Z. Wu, H. Liang, D. Zhang, J. Wang y Z. Wang, «In situ and ex situ studies of microstructure evolution during high-temperature oxidation of ZrN hard coating,» *Scripta Materialia*, vol. 97, pp. 9-12, 2015.
- [225] D. Pilloud, A. Dehlinger, J. Pierson, A. Roman y L. Pichon, «Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 338-344, 2003.
- [226] C. Ma, J. Huang y H. Chen, «A study of preferred orientation of vanadium nitride and zirconium nitride coatings on silicon prepared by ion beam assisted deposition,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, pp. 289-294, 2000.
- [227] W. Chou, C. Sun, G. Yu y J. Huang, «Optimization of the deposition process of ZrN and TiN thin films on Si(1 0 0) using design of experiment method,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 82, nº 1, pp. 228-236, 2003.
- [228] Z. Qi, Z. Wu, D. Zhang, J. Zuo y Z. Wang, «Microstructure, mechanical properties and oxidation behaviors of magnetron sputtered NbN_x coatings,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 675, pp. 22-30, 2016.
- [229] ASM Handbook: Alloy phase diagrams, vol. III, ASM International, 1992.
- [230] C. Sandu, M. Benkahoul, M. Parlinska-Wojtan, R. Sanjinés y F. Lévy, «Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films

- deposited by reactive magnetron sputtering,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 6544-6548, 2006.
- [231] P. Guzman, J. Caballero, G. Orozco-Hernández, W. Aperador y J. Caicedo, «Tribocorrosion behavior of niobium-based thin films for biomedical applications,» *Tribology in Industry*, vol. 40, n° 4, pp. 624-632, 2018.
- [232] A. Cáceres, J. Olaya y J. Alfonso, «Comportamiento de corrosión-erosión en recubrimientos de NbN depositados mediante sputtering magnetrón,» *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, vol. 20, n° 2, pp. 220-229, 2012.
- [233] V. Ivashchenko, A. Pogrebnjak, O. Sobol, P. Skrynskii, V. Rogoz, A. Meilekhov, S. Dub y A. Kupchishin, «Structure and properties of nanocomposite Nb–Al–N films,» *Physics of the Solid State*, vol. 57, n° 8, pp. 1642-146, 2015.
- [234] P. Gallagher, W. Sinclair, D. Bacon y G. Kammlott, «Oxidation of sputtered niobium nitride films,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, n° 10, pp. 2054-2056, 1993.
- [235] P. Mayrhofer, C. Mitterer y J. Musil, «Structure–property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 725-731, 2003.
- [236] K. Venkatesan, R. Ramamujam, V. Saxena, N. Chawdhury y V. Choudhary, «Influence of cutting parameters on dry machining of inconel 625 alloy with coated carbide insert - A statical approach,» *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 9, n° 3, pp. 250-258, 2014.
- [237] T. Leyendecker, O. Lemmer, S. Esser y J. Ebberink, «The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 48, n° 2, pp. 175-178, 1991.
- [238] S. Korablov, M. Ibrahim y M. Yoshimura, «Hydrothermal corrosion of TiAlN and CrN PVD films on stainless steel,» *Corrosion Science*, vol. 47, pp. 1839-1854, 2005.
- [239] S. Korablov, B. Basavalingu y M. Yoshimura, «Wet corrosion of nitride PVD films in supercritical solutions,» *Corrosion Science*, vol. 47, n° 6, pp. 1384-1402, 2005.
- [240] P. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman y H. Clemens, «Microstructural design of hard coatings,» *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 1032-1114, 2006.

- [241] U. Helmersson, S. Todorova, S. Barnett y J. Sundgren, «Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness,» *Journal of Applied Physics*, vol. 62, nº 2, pp. 481-484, 1987.
- [242] X. Chu, S. Barnett, M. Wong y W. Sproul, «Reactive unbalanced magnetron sputter deposition of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings,» *Surface and Coating Technology*, vol. 57, nº 1, pp. 13-18, 1993.
- [243] B. Navinšek, P. Panjan y A. Cvelbar, «Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard coatings,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 74-75, nº Part 1, pp. 155-161, 1995.
- [244] M. Ürgen y A. Çakir, «The effect of heating on corrosion behavior of TiN- and CrN-coated steels,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 96, pp. 236-244, 1997.
- [245] H. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi y K. Rajam, «A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, nº 6, pp. 2193-2201, 2006.
- [246] P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar, A. Zalar y I. Milošev, «Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayer hard coatings reactively sputtered at low temperature,» *Thin Solid Films*, vol. 281-282, pp. 298-301, 1996.
- [247] Universitat Politècnica de València, «4.11 Corrosión seca. Corrosión a altas temperaturas.,» https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_4_11.html. [Último acceso: 5 junio 2019].
- [248] W. Ernst, J. Neidhardt, H. Willmann, B. Sartory, P. Mayrhofer y C. Mitterer, «Thermal decomposition routes of CrN hard coatings synthesized by reactive arc evaporation and magnetron sputtering,» *Thin Solid Films*, vol. 517, nº 2, p. 568–574., 2008.
- [249] R. Andrievski, A. Anisimov, V. Anisimov, V. Makarov y V. Popova, «Grain size and recrystallization of TiN, ZrN, NbN, and CrN alloyed and multilayer films,» *Thin Solid Films*, vol. 261, nº 1-2, pp. 83-86, 1995.
- [250] T. Mills, «Pressure-temperature relations in the chromium-nitrogen system,» *Journal of the Less Common Metals*, vol. 22, nº 4, pp. 373-381, 1970.
- [251] M. Mahbubur y C. Yin, «Near-edge X-ray absorption fine structure studies of Cr_{1-x}M_xN coatings,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 578, pp. 362-368, 2013.

- [252] J. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes y A. Fernández, «Mechanical behavior and oxidation resistance of Cr(Al)N coatings,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 23, pp. 681-687, 2005.
- [253] Y. Chang, C. Chang, D. Wang, S. Yang y W. Wu, «High temperature oxidation resistance of CrAlSiN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process,» *Journal Alloys and Compounds*, vol. 461, nº 1-2, pp. 336-341, 2008.
- [254] E. Mohammadpour, Z. Jiang, M. Altarawneh, N. Mondinos, M. Rahman, H. Lim, N. Huang, Z. Xie, Z. Zho y B. Dlugogorski, «Experimental and predicted mechanical properties of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films, at high temperatures, incorporating in situ synchrotron radiation X-ray diffraction and computational modelling,» *RSC Advances*, vol. 7, pp. 22094-22104, 2017.
- [255] M. Brizuela, A. Garcia-Luis, J. Oñate, J. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez,, D. López-Cartes y A. Fernández, «Magnetron sputtering of Cr(Al)N coatings: mechanical and tribological study,» *Surface & coatings technology*, vol. 200, pp. 192-197, 2005.
- [256] J. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, M. Brizuela, A. García-Luis y J. Oñate, «Mechanical behavior and oxidation resistance of Cr(Al)N coatings,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 23, pp. 681-686, 2005.
- [257] S. Hofmann, «Formation and diffusion properties of oxide films on metals and on nitride coatings studied with Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy,» *Thin Solid Films*, vol. 193-194, nº Part 2, pp. 648-664, 1990.
- [258] R. Escobar Galindo, J. Endrino, R. Martínez y J. Albella, «Improving the oxidation resistance of AlCrN coatings by tailoring chromium out-diffusion,» *Spectrochimica Acta*, vol. 65, nº Parte B, pp. 950-958, 2010.
- [259] Q. Fan, J. Zhang, Z. Wu, Y. Liu, T. Zhang, B. Yan y T. Wang, «Influence of Al content on the microstructure and properties of the CrAlN coatings deposited by arc ion plating» *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 30, nº 12, pp. 1221-1230, 2017.
- [260] C. Tritremmel, R. Daniel, M. Lechthaler, H. Rudigier, P. Polcik y C. Mitterer, «Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline Al–Cr–B–N thin films,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 213, pp. 1-7, 2012.
- [261] A. Kovalev, D. Wainstein, A. Rashkovskiy, G. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, S. Veldhuis, M. Aguirre y B. Beake, «Impact of Al and Cr alloying in TiN-based

- PVD coatings on cutting performance during machining of hard to cut materials,» *Vacuum*, vol. 84, pp. 184-187, 2010.
- [262] Y. Feng, L. Zhang, R. Ke, Q. Wan, Z. Wang y Z. Lu, «Thermal stability and oxidation behavior of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings,» *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 43, pp. 241-249, 2014.
- [263] T. Schmitt, P. Steyer, J. Fontaine, N. Mary, C. Esnouf, M. O'Sullivan y F. Sanchette, «Cathodic arc deposited (Cr,Si_x)N coatings: from solid solution to nanocomposite structure,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 213, pp. 117-125, 2012.
- [264] M. Gómez Boado, *Obtención de piezas de SiC por inmersión de preformas de Si en lechos carbonosos*, Tesis de la Universidad de Santiago de Compostela, 2008.
- [265] Y. Chang, D. Wang y W. Wu, «Tribological enhancement of CrN coatings by niobium and carbon ion implantation,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 177-178, pp. 441-446, 2004.
- [266] Y. Chang y D. Wang, «Corrosion behavior of CrN coatings enhanced by niobium ion implantation,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 188-189, pp. 478-483, 2004.
- [267] Z. Wu, Z. Qi, D. Zhang, B. Wei y Z. Wang, «Evaluating the influence of adding Nb on microstructure, hardness and oxidation resistance of CrN coating,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 289, pp. 45-51, 2016.
- [268] F. Rovere y P. Mayrhofer, «Impact of yttrium on structure and mechanical properties of Cr-Al-N thin films,» *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 25, nº 5, pp. 1336-1340, 2007.
- [269] F. Rovere, P. Mayrhofer, A. Reinholdt, J. Mayer y J. Schneider, «The effect of yttrium incorporation on the oxidation resistance of Cr-Al-N coatings,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, pp. 5870-5875, 2008.
- [270] T. Rojas, S. El Mrabet, S. Domínguez-Meister, M. Brizuela, A. García-Luis y J. Sánchez-López, «Chemical and microstructural characterization of (Y or Zr)-doped CrAlN coatings,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 211, pp. 104-110, 2012.
- [271] W. Li, Q. Chen, T. Polcar, R. Serra y A. Cavaleiro, «Influence of Zr alloying on the mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of Cr-Al-N coatings,» *Applied Surface Science*, vol. 317, pp. 269-277, 2014.

- [272] J. Sánchez-López, A. Contreras, S. Domínguez-Meister, A. García-Luis y M. Brizuela, «Tribological behaviour at high temperature of hard CrAlN coatings doped with Y or Zr,» *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 413-420, 2014.
- [273] S. Mato, G. Alcalá, M. Brizuela, R. Galindo, F. Pérez y J. Sánchez-López, «Long-term high temperature oxidation of CrAl(Y)N coatings in steam atmosphere,» *Corrosion Science*, vol. 80, pp. 453-460, 2014.
- [274] C. Liu, W. Pei, F. Huang y L. Chen, «Improved mechanical and thermal properties of CrAlN coatings by Si solid solution,» *Vacuum*, vol. 125, pp. 180-184, 2015.
- [275] A. Thobor-Keck, F. Lapostolle, A. Dehlinger, D. Pilloud, J. Pierson y C. Coddet, «Influence of silicon addition on the oxidation resistance of CrN coatings,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, nº 1-4, pp. 264-268, 2005.
- [276] J. Endrino, S. Palacín, M. Aguirre, A. Gutiérrez y F. Schäfers, «Determination of the local environment of silicon and the microstructure of quaternary CrAl(Si)N films, *Acta Mater.* 55, 6 (2007) 2129-2135. <https://doi.org/>,» *Acta Materialia*, vol. 55, nº 6, pp. 2129-2135, 2007.
- [277] C. Chang, H. Chen, J. Lee y J. Duh, «Development of Si-modified CrAlSiN nanocomposite coating for anti-wear application in extreme environment,» *Surface and Coating Technology*, vol. 284, nº 25, pp. 273-280, 2015.
- [278] H. Chen, Y. Chan, J. Lee y J. Duh, «Oxidation behavior of Si-doped nanocomposite CrAlSiN coatings,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, pp. 1189-1194, 2010.
- [279] H. Chen, Y. Chan, J. Lee y J. Duh, «Oxidation resistance of nanocomposite CrAlSiN under long-time heat treatment,» *Surface and Coating Technology*, vol. 206, nº 7, pp. 1571-1576, 2011.
- [280] T. Polcar y A. Cavaleiro, «High-temperature tribological properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 206, pp. 1244-1251, 2011.
- [281] M. Larsson, P. Hollman, P. Hedenqvist, S. Hogmark, U. Wahlström y L. Hultman, «Deposition and microstructure of PVD TiN/NbN multilayered coatings by combined reactive electron beam evaporation and DC sputtering,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 86-87 Part 1, pp. 351-356, 1996.
- [282] Y. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W. Soe y R. Yamamoto, «Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball» *Surface and Coating Technology*, vol. 130, nº 1, pp. 9-14, 2000.

- [283] Y. Tsai y J. Duh, «Tribological behavior of CrAlSiN/W₂N multilayer coatings deposited by DC magnetron sputtering,» *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 24, pp. 7523-7526, 2010.
- [284] H. Barshilia, A. Jain y K. Rajam, «Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings,» *Vacuum*, vol. 72, n° 3, pp. 241-248, 2003.
- [285] J. Park y Y. Baik, «The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering,» *Surface and Coating Technology*, vol. 200, n° 5-6, pp. 1519-1523, 2005.
- [286] G. Abadias, A. Michel, C. Tromas, C. Jaouen y S. Dub, «Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, n° 4-7, pp. 844-853, 2007.
- [287] S. Kim, G. Kim, S. Lee y B. Lee, «The characteristics and thermal stability of CrN/AlSiN multilayer coatings,» *Advanced Materials Research*, vol. 47-50, pp. 1498-1501, 2008.
- [288] G. Kim, S. Kim y S. Lee, «Comparative studies on the thermal stability and corrosion resistance of CrN, CrSiN, and CrSiN/AlN/CrSiN/AlN coatings,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 27, p. 873, 2009.
- [289] W. Ho, C. Tsai, C. Hsu y W. Ho, «Corrosion behavior of CrN/AlSiN multilayer coatings on AISI 304 stainless steel in aluminum alloy melt,» *Advanced Materials Research*, vol. 415-417, pp. 1938-1941, 2012.
- [290] S. Zhang, L. Wang, K. Wang y M. Li, «A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by a multi-arc ion plating: II: Thermal stability and oxidation resistance,» *Surface Coating and Technology*, vol. 214, n° 15, pp. 153-159, 2013.
- [291] AENOR, «AENOR,» 18 abril 2018.
<https://www.aenor.com/normas-y-libros/buscador-de-normas/UNE?c=N0059973>. [Último acceso: 19 julio 2019].
- [292] Agencia de Innovación y Desarrollo de Andalucía, «Estudio Sectorial: sector energías renovables - Vigilancia tecnológica. Electricidad Termosolar.,» http://digibug.ugr.es/bitstream/handle/10481/41352/EstudioSectorial_EnergiaRenovable.pdf?sequence=1. [Último acceso: 19 julio 2019].
- [293] C. A. «Web of Science,» 2019.
https://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=C3L43oQeZKsvJiGUTD&preferencesSaved=. [Último acceso: 27 05 2019].

- [294] «Scopus,» 2019.
<https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic>. [Último acceso: 27 05 2019].
- [295] . J. C. R. «Herramienta de consulta del factor de impacto y otras métricas,» 2019.
<https://www.recursoescientificos.fecyt.es/factor/>. [Último acceso: 27 05 2019].
- [296] Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, «PATENTSCOPE,»
<https://patentscope.wipo.int/search/es/result.jsf?query=&office=&prevFilter=&sortOption=Fecha+de+publicaci%C3%B3n%2C+orden+descendente&maxRec=68748406>. [Último acceso: 17 04 2018].
- [297] T. Polcar, T. Vitu, J. Sondor y A. Cavaleiro, «Tribological performance of CrAlSiN coatings at high temperatures,» *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, n° S1, pp. S935-S940, 2009.
- [298] Y. Chim, X. Ding, X. Zeng y S. Zhang, «Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc,» *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 17, pp. 4845-4849, 2009.
- [299] A. Mège-Revil, P. Steyer, J. Fontaine, J. Pierson y C. Esnouf, «Oxidation and tribo-oxidation of nanocomposite Cr–Si–N coatings deposited by a hybrid arc/magnetron process,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n° 6-7, pp. 973-977, 2009.
- [300] P. Hovsepian, A. Ehiasarian, R. Braun, J. Walker y H. Du, «Novel CrAlYN/CrN nanoscale multilayer PVD coatings produced by the combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering technique for environmental protection of γ -TiAl alloys,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n° 16-17, pp. 2702-2708, 2010.
- [301] F. Mammeri, L. Chekour y N. Rouag, «Study of the adhesion and the thermal stability of CrN and CrAlN thin films,» *Advanced Materials Research*, vol. 227, pp. 168-172, 2011.
- [302] M. Kang, T. Wang, J. Shin, R. Nowak y K. Kim, «Synthesis and properties of Cr–Al–Si–N films deposited by hybrid coating system with high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) and DC pulse sputtering,» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, pp. s729-s734, 2012.
- [303] X. Chen, X. Pang, J. Meng y H. Yang, «Thermal-induced blister cracking behavior of annealed sandwich-structured TiN/CrAlN films,» *Ceramics International*, vol. 44, n° 6, pp. 5874-5879, 2018.

- [304] Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, «Tratado de Cooperación en materia de Patentes (PCT),»
https://www.wipo.int/treaties/es/registration/pct/summary_pct.html. [Último acceso: 14 agosto 2019].
- [305] Organización Mundial de la Propiedad Intelectual.
https://www.wipo.int/pct/es/pct_contracting_states.html. [Último acceso: 14 agosto 2019].
- [306] Vallourec, «T92/P92 (X10CrWMoVNb9-2),» Vallourec
<http://www.vallourec.com/fossilpower/EN/Products/Pages/tp92.aspx>
21/03/2019 14:08. [Último acceso: 21 marzo 2019].
- [307] ATI, «Technical data sheet 316 LN,»
https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/stainless-specialty-steel/austenitic/ati_316ln_tds_en_v1.pdf. [Último acceso: 05 abril 2019].
- [308] S. Metals, «Specification data sheet Inconel 617,»
<http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-617.pdf>. [Último acceso: 05 abril 2019].
- [309] B. Lefebvre, C. Landier, B. Hahn, J. Gabrel, N. Dulcy, W. Bendick y J. Konrad, The T92/P92 book, Vallourec, 2015.
- [310] K. Yin, S. Qiu, R. Tang, Q. Zhang y L. Zhang, «Corrosion behavior of ferritic/martensitic steel P92 in supercritical water,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 50, pp. 235-239, 2009.
- [311] J. Vaillant, B. Vandenberghe, B. Hahn, H. Heuse y C. Jochum, «T/P23, 24, 911 and 92: New grades for advanced coal-fired power plants-Properties and experience,» *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 85, pp. 38-46, 2008.
- [312] J. García Jiménez, J. Martín Navarro, E. Águeda Casado y T. Gómez Morales, Automoción. Tratamiento y recubrimiento de superficies, Paraninfo, 2010.
- [313] T. Brown, H. LeMay, B. Bursten y J. Burdge, Química: la ciencia central, 9º ed., Pearson Education, 2004.
- [314] J. Brossard, M. Hierro, L. Sánchez, F. Bolívar y F. Pérez, «Thermodynamical analysis of Al and Si halide gaseous precursors in CVD. Review and approximation for deposition at moderate temperature in FBR-CVD process,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, nº 6, pp. 2475-2483, 2006.

- [315] C. U. Santiago Cortés, *Tesis Doctoral: Desarrollo de un programa de cómputo para la determinación del equilibrio químico en sistemas complejos*, México D.F.: Instituto Politécnico Nacional - Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2006.
- [316] J. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi y B. Sundman, «Thermo-Calc & DICTRA: computational tools for materials science,» *Calphad*, vol. 26, pp. 273-312, 2002.
- [317] Thermo-Calc Software, «Materials corrosion applications with Thermo-Calc software,»
https://www.thermocalc.com/media/19854/materialcorrosion_pfs_jb_20130830.pdf. [Último acceso: 17 julio 2019].
- [318] Thermo-Calc Software, «Thermo-Calc Software,» Thermo-Calc Software
<https://www.thermocalc.com>. [Último acceso: 27 marzo 2019].
- [319] P. Tsakiroopoulos y G. Shao, «Phase selection in non-equilibrium processed TM–Al intermetallic alloys,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 375-377, pp. 556-560, 2004.
- [320] A. Khanna, *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*, Ohio: ASM International, 2002.
- [321] R. Winston, *Uhlig's Corrosion Handbook*, 3º ed., New Jersey: John Wiley & sons, 2011.
- [322] R. Baboian, *Corrosion tests and standards: application and interpretation*, Segunda ed., West Conshohocken: ASTM International, 1995.
- [323] G. Han y W. Cho, «High-Temperature Corrosion of Fe₃Al in 1% Cl₂/Ar,» *Oxidation of Metals*, vol. 58, pp. 391-413, 2002.
- [324] R. Potyrailo y E. Amis, *High-throughput analysis: a tool for combinatorial materials science*, Springer, 2003.
- [325] S. Reed, *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, Segunda ed., Cambridge University Press, 2005.
- [326] R. Loehman, *Characterization of ceramics*, Momentum Press, 2010.
- [327] Centro Nacional de Microscopía Electrónica, «ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica,» 2015.
<http://www.cnme.es/>. [Último acceso: 10 marzo 2016].

- [328] Spectrumba Analytik Gmbh, «GDOES Theory,»
<https://www.spectrumba.de/en/gdoes-theory.html>. [Último acceso: 22 03 2019].
- [329] HORIBA Scientific, «Pulsed RF Glow Discharge Optical Emission Spectrometry: Ultra fast elemental depth profile,»
http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/GDS/BRO_GD_March_2014.pdf. [Último acceso: 25 marzo 2019].
- [330] «GDOES software,» HORIBA
https://www.horiba.com/en_en/products/detail/action/show/Product/gdoes-software-1599/. [Último acceso: 1 09 2019].
- [331] J. Albella, A. Cintas, T. Miranda y J. Serratos, Introducción a la ciencia de materiales: Técnicas de preparación y caracterización, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 1993.
- [332] U. Rau, D. Abou-Ras y T. Kirchartz, Advanced characterization techniques for thin film solar cells, John Wiley & Sons, 2011.
- [333] J. Corona, D. Aguilar y P. Quintana, «Diseño y construcción de un portamuestras para analizar fenómenos de electromigración “in situ” por medio de difracción de rayos x con haz rasante,» de *Memorias SOMI XV, MAT-3, Congreso Nacional de Instrumentación*, Guadalajara, Jalisco, 2000.
- [334] H. Jazi, Advanced Plasma Spray Applications, IntechOpen, 2012.
- [335] CAI Difracción de Rayos X, «Centro de Asistencia a la Investigación Difracción de Rayos X,»
<http://webs.ucm.es/centros/webs/cai5084>. [Último acceso: 28 marzo 2019].
- [336] J. Devaney, K. Leedy y W. Keery, Semiconductor measurement technology: Notes on SEM examination of microelectronic devices, U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1977.
- [337] K. Vernon-Parry, «Scanning electron microscopy: an introduction,» *III-Vs Review*, vol. 13, pp. 40-44, 2000.
- [338] Jeol, «Energy table for EDS analysis,»
<https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf>. [Último acceso: 1 agosto 2019].
- [339] A. Khursheed, Scanning electron microscope optics and spectrometers, World Scientific, 2011.

- [340] A. Khurshheed, Scanning electron microscope optics and spectrometers, World Scientific, 2011.
- [341] Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC.
www.icmm.csic.es/es. [Último acceso: 23 05 2014].
- [342] W. Camp, E. Díaz y B. Wawak, Electron microscopy of shale hydrocarbon reservoirs: AAPG Memoir 102, AAPG, 2013.
- [343] M. Avadhanulu y D. Mulajkar, S.Chand's Engineering Physics, vol. I, S. Chand & Company ltd., 2010.
- [344] A. Dibenedetto y M. Aresta, Inorganic micro- and nanomaterials: Synthesis and characterization, Walter de Gruyter, 2013.
- [345] M. Ipohorski y P. Bozzano, «Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales,» *Ciencia e Investigación*, vol. 63, nº 3, pp. 43-53, 2013.
- [346] CAI de Técnicas Geológicas.
www.ucm.es/tecnicasgeologicas. [Último acceso: 04 abril 2019].
- [347] P. Bergstrom y H. Xia, «Method for depositing silicon by pulsed cathodic vacuum arc». Estados Unidos Patente US20050233551A1, 20 octubre 2005.
- [348] M. Ohring, Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure, 2º ed., Academic Press, 2002.
- [349] C. Klein y C. Hurlbut, Manual de mineralogía, 4º ed., vol. II, Reverté, 1997.
- [350] R. Sarkar, Refractory Technology: fundamentals and applications, CRC Press, 2017.
- [351] S. Stølen y T. Grande, Chemical thermodynamics of materials: macroscopic and microscopic aspects, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [352] K. Misra, Introduction to geochemistry: principles and applications, John Wiley & Sons, 2012.
- [353] D. Shriver, P. Atkins y C. Langford, Química inorgánica, vol. II, Reverté, 1998.
- [354] J. Ding, T. Zhang, J. Yun, M. Kang, Q. Wang y K. Kim, «Microstructure, mechanical, oxidation and corrosion properties of the Cr-Al-Si-N coatings deposited by a hybrid sputtering system,» *Coatings*, vol. 7, nº 8, pp. 119-136, 2017.

- [355] J. Tu, J. Duh y S. Tsai, «Morphology, mechanical properties, and oxidation behavior of reactively sputtered Cr–N films,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, p. 181–185, 2000.
- [356] Y. Cuff, *Ceramic Technology for Potters and Sculptors*, University of Pennsylvania Press,, 1996.
- [357] D. Spearing, I. Farnan y J. Stebbins, «Dynamics of the α - β phase transitions in quartz and cristobalite as observed by in-situ high temperature ^{29}Si and ^{17}O NMR,» *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 19, pp. 307-321, 1992.
- [358] J. Lin, B. Mishra, J. Moore, W. Sproul y J. Rees, «Effects of the substrate to chamber wall distance on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS),» *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 6960-6969, 2007.
- [359] Y. Lv, L. Ji, X. Liu, H. Li, H. Zhou y J. Chen, «Influence of substrate bias voltage on structure and properties of the CrAlN films deposited by unbalanced magnetron sputtering,» *Applied Surface Science*, vol. 258, nº 8, pp. 3864-3870, 2012.
- [360] J. Floro, R. Carel y C. Thompson, «Energy minimization during epitaxial grain growth: strain vs. interfacial energy,» *MRS Proceedings*, vol. 317, pp. 419-424, 1993.
- [361] A. Barranco, A. Borrás, A. Gonzalez-Elipe y A. Palmero, «Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices,» *Progress in Materials Science*, vol. 76, pp. 59-153, 2016.
- [362] Z. Huang, C. Chen, J. Xie y Z. Wang, «The evolution of dehydration and thermal decomposition of nanocrystalline and amorphous chromium hydroxide,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 118, pp. 225-230, 2016.
- [363] L. Chen, Z. Liu, Y. Xu y Y. Du, «Influence of Zr on structure, mechanical and thermal properties of Cr–Al–N coatings,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 275, pp. 289-295, 2015.
- [364] S. Domínguez-Meister, S. El Mrabet, R. Escobar-Galindo, A. Mariscal, M. Jiménez de Haro, A. Justo, M. Brizuela, T. Rojas y J. Sánchez-López, «Role of Y in the oxidation resistance of CrAlYN coatings,» *Applied Surface Science*, vol. 353, pp. 504-511, 2015.
- [365] Y. Zhao y R. Liu, «Design and Implementation of mid-frequency magnetron sputtering power supply based on TL494 and MCU,» *Advanced Materials Research*, vol. 709, pp. 408-412, 2013.

- [366] T. Ohmi, Scientific wet process technology for innovative LSI/FPD manufacturing, CRC Press, 2018.
- [367] T. Richardson, Sheir's corrosion, Elsevier Science, 2009.
- [368] U. Panyukova, H. Suzuki, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumaga y A. Koukitu, «Study of the descomposition processes of (0001) AlN in a hydrogen atmosphere,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, nº 46, pp. L1114-L1116, 2007.
- [369] D. Ganguli y M. Chatterjee, Ceramic powder preparation: a handbook, Springer Science & Business Media, 2013.
- [370] C. Alcock, Thermochemical processes: Principles and models, Elsevier, 2001.
- [371] P. Mayrhofer, H. Willmann y C. Mitterer, «Oxidation kinetics of sputtered Cr–N hard coatings,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 146-147, p. 222–228, 2001.



ANEXOS

Este capítulo recoge información adicional que pueda ser de interés.

8.1. Evolución de los aceros ferríticos y martensíticos

